

SÉRIE A, N° 1691

N° D'ORDRE :

2557

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

P. CORRIEZ

1^{re} THÈSE

CONTRIBUTION

A L'ÉTUDE DES VARIÉTÉS NOIRES DU CARBONE

2^e THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Soutenues le 15 FEV 1937 devant la Commission d'Examen.

MM. G. URBAIN..... *Président*

C. MAUGUIN... } *Examineurs*
G. RIBAUD..... }

PARIS (5^e)

LES PRESSES UNIVERSITAIRES DE FRANCE

49, boulevard Saint-Michel, 49

SÉRIE A, N° 1691

N° D'ORDRE :

2557

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

P. CORRIEZ

1^{re} THÈSE

CONTRIBUTION

A L'ÉTUDE DES VARIÉTÉS NOIRES DU CARBONE

2^e THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Soutenues le **15 FEV 1937** devant la Commission d'Examen.

MM. G. URBAIN..... *Président*

C. MAUGUIN... } *Examineurs*
G. RIBAUD..... }

PARIS (5^e)

LES PRESSES UNIVERSITAIRES DE FRANCE

49, boulevard Saint-Michel, 49

1937

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

MM.

Doyen honoraire M. MOLLIARD.
Doyen C. MAURAIN, professeur, Physique du Globe.

Professeurs honoraires	{	H. LEBESGUE.	GUILLET.	JANET.
		A. FERNBACH.	PÉCHARD.	IJESPIEAU.
		A. LEDUC.	FREUNDLER.	MARCHIS.
		Emile PICARD	AUGER.	VESSIOT.
		Rémy PERRIER.	BLAISE.	PORTIER.
		Léon BRILLOUIN.	DANGFARD.	

PROFESSEURS

G. BERTRAND	T	Chimie biologique.	ROBERT-LÉVY	T	Physiologie comparée.
M. CAULLERY	T	Zoologie (Evolution des êtres organisés).	F. PICARD		Zoologie (Evolution des êtres organisés).
G. URBAIN	T	Chimie générale.	Henri VILLAT	T	Mécanique des fluides et applications.
Emile BOREL	T	Calcul des probabilités et Physique mathématique.	Ch. JACOB	T	Géologie.
Jean PERRIN	T	Chimie physique.	P. PASCAL	T	Chimie minérale.
H. ABRAHAM	T	Physique.	M. FRÉCHET	T	Calcul différentiel et Calcul intégral.
E. CARTAN	T	Géométrie supérieure.	E. ESCLANGON	T	Astronomie.
M. MOLLIARD	T	Physiologie végétale.	Mme RAMART-LUCAS	T	Chimie organique.
L. LAPICQUE	T	Physiologie générale.	H. BÉGHIN	T	Mécanique physique et expérimentale.
A. COTTON	T	Recherches physiques.	FOCH		Mécanique expérimentale des fluides.
J. DRACH	T	Analyse supérieure et Algèbre supérieure.	PAUTHENIER		Physique (P. C. B.).
Charles FABRY	T	Enseignement de Physique.	De BROGLIE	T	Théories physiques.
Charles PÉREZ	T	Zoologie.	CHRÉTIEN		Optique appliquée.
Léon BERTRAND	T	Géologie structurale et géologie appliquée.	P. JOR		Chimie générale.
E. RABAUD	T	Biologie expérimentale.	LABROUSTE		Physique du Globe.
M. GUICHARD		Chimie minérale.	PRENANT		Zoologie.
Paul MONTEL	T	Théorie des fonctions et Théorie des transformations.	VILLEY		Mécanique physique et expérimentale.
P. WINTREBERT	T	Anatomie et histologie comparées.	BOHN		Zoologie (P. C. B.).
L. BLARINGHEM	T	Botanique.	COMBES		Botanique (P. C. B.).
O. DUBOSQ	T	Biologie maritime.	GARNIER	T	Mathématiques générales.
G. JULIA	T	Mécanique analytique et Mécanique céleste.	PÉRÉZ		Mécanique des fluides.
C. MAUGUIN	T	Minéralogie.	HACKSPILL		Chimie (P. C. B.).
A. MICHEL-LÉVY	T	Pétrographie.	LAUGIER		Physiologie générale.
H. BÉNARD	T	Mécanique expérimentale des fluides.	TOUSSAINT		Technique Aéronautique.
A. DENJOY	T	Application de l'analyse à la Géométrie.	M. CURIE		Physique (P. C. B.).
L. LUTAUD	T	Géographie physique et géologie dynamique.	G. RIBAUD	T	Hautes températures.
Eugène BLOCH	T	Physique théorique et physique céleste.	CHAZY	T	Mécanique rationnelle.
G. BRUHAT		Physique.	GAULT		Chimie (P. C. B.).
E. DARMOIS		Enseignement de Physique.	CROZE		Recherches. Physiques.
A. DEBIERNE	T	Physique générale et Radio-activité.	DUPONT	T	Théories chimiques.
A. DUFOUR	T	Physique (P. C. B.).	LANQUINE		Géologie.
L. DUNOYER	T	Optique appliquée.	VALIRON		Mathématiques générales.
A. GUILLIERMOND	T	Botanique.	BARRABÉ		Géologie structurale et géologie appliquée.
M. JAVILLIER		Chimie biologique.	MILLOT		Zoologie (P. C. B.).
L. JOLEAUD		Paléontologie.	F. PERRIN		Théories physiques.
			VAVON		Chimie organique.
			G. DARMOIS		Calcul des Probabilités et Physique Mathématique.

Secrétaire..... A. PACAUD.
Secrétaire honoraire D. TOMBECK.



CONTRIBUTION A L'ETUDE DES VARIETES NOIRES DU CARBONE

INTRODUCTION

La distinction en trois classes, des variétés sous lesquelles se présente à nous l'élément carbone : diamant, graphite et carbone amorphe, est déjà vieille de plus d'un siècle. H. Davy, par exemple, en 1814, admettait cette trilogie. On rangeait dans les deux dernières classes, graphites ou carbones amorphes, des carbones noirs d'origines très diverses. Le terme de « variété allotropique » qui fait toujours l'objet de discussions, ne fut apporté au vocabulaire scientifique que par Berzelius.

Berzelius (1) lui-même, désignait dans son traité de chimie, les trois états allotropiques du carbone par les symboles C_α , C_β et C_γ . C_α représentait le carbone diamant et C_γ , le carbone amorphe. Dans cette nomenclature, l'état représenté par C_β comprenait les graphites *naturels* ; mais Berzélius admettait que cette dernière modification peut être « produite par l'art » : le « coak » des Anglais, les charbons des cornues qui présentent parfois un vif éclat métallique, en étaient des exemples ; « au reste, ajoutait-il, toutes les fois qu'on expose du noir de fumée et du charbon de bois à une chaleur rouge intense, en s'y prenant de telle manière que ces corps brûlent, on les convertit en cette même modification allotropique, sans cependant leur communiquer plus d'éclat ».

La modification C_γ , se forme lors de la carbonisation « à une douce chaleur rouge ». Cependant cette modification « retient les dernières portions d'hydrogène avec tant d'opiniâtreté, que nous devons laisser indécis, si, dans cet état, le carbone représente réellement un état allotropique particulier, ou s'il doit les propriétés qui le distinguent de C_β , à une petite quantité d'hydrogène combinée avec lui ».

Despretz (2) admettait l'identité du « graphite » et du charbon de sucre ou de charbon de cornue, à condition que ceux-ci aient été « chauffés à la lampe d'émailleur ou au feu électrique ».

M. Berthelot (3) dans son célèbre mémoire sur les états du carbone, cite les opinions de Berzelius et de Despretz afin de montrer combien

il lui semble nécessaire de donner une *définition* précise des variétés de cet élément. Pour édicter la distinction définitive entre les trois formes, Berthelot fait appel à une réaction chimique dont le mécanisme, très spécial, commence seulement à être connu : la formation d'un composé appelé *oxyde graphitique*, par l'action d'un agent oxydant déterminé, le mélange de Brodie. Si le graphite conduit à un oxyde graphitique, le diamant demeure inattaqué, dans ces conditions, et le carbone amorphe est assez rapidement solubilisé. La distinction précédente est admise par Moissan, qui, au cours de ses recherches sur les hautes températures produites par le four à arc, utilise le réactif de Brodie pour identifier ou séparer chacune des trois variétés de l'élément carbone.

En résumé, jusqu'au début de notre siècle, le carbone est considéré comme pouvant se présenter sous trois « variétés allotropiques ». On admet, à la suite de Berthelot, que la réaction de Brodie est nécessaire et suffisante pour les différencier.

Cependant l'existence d'une variété dite « amorphe » est déjà mise en doute par quelques auteurs. Nous devons citer par exemple, l'opinion de H. Le Chatelier (4) : « Un corps réellement amorphe est un corps dans lequel il n'existe certainement aucune orientation d'aucune propriété physique, comme *le verre*, les *liquides ordinaires*, les *résines*, les *gélatines*. Dans le cas du carbone, corps opaque, souvent pulvérulent, nous n'avons aucun moyen de constater la présence ou l'absence d'une orientation cristalline ; toute affirmation à ce sujet est une hypothèse purement gratuite dépourvue de toute valeur scientifique. »

Les phénomènes de diffraction des radiations de courte longueur d'onde, comme les rayons X, ou encore la diffraction des ondes électroniques nous ont maintenant apporté ce moyen nouveau qui faisait défaut au début du siècle. Les techniques nouvelles qui se perfectionnent sans cesse, permettent aujourd'hui de préciser la structure intime des édifices solides. C'est en particulier le cas des édifices nettement cristallisés, qui constituent, pour l'étude de ces diffractions, le réseau idéal.

La définition d'une matière solide « amorphe », c'est-à-dire, formée d'agrégats dont les atomes, fort peu mobiles, occuperaient cependant des positions moyennes représentant un état de chaos absolu, devient maintenant de plus en plus difficile, sinon impossible :

Les *verres* eux-mêmes, sont, à la lumière des rayons X, considérés comme constitués par des assemblages de cristallites extrêmement

ténus (Randall et Rooksby). Quelques *résines* naturelles (benjoin, gomme-laque), ou artificielles (bakélites), le caoutchouc, en particulier s'il est soumis à une traction, se révèlent également cristallins. Il en est de même des *gélamines* et de nombreuses protéines. Les diagrammes des *liquides ordinaires* eux-mêmes traduisent le fait d'une organisation déjà disciplinée.

• La distinction d'une variété amorphe pour le carbone, a été en particulier, proclamée impossible par Debye et Scherrer, qui ont

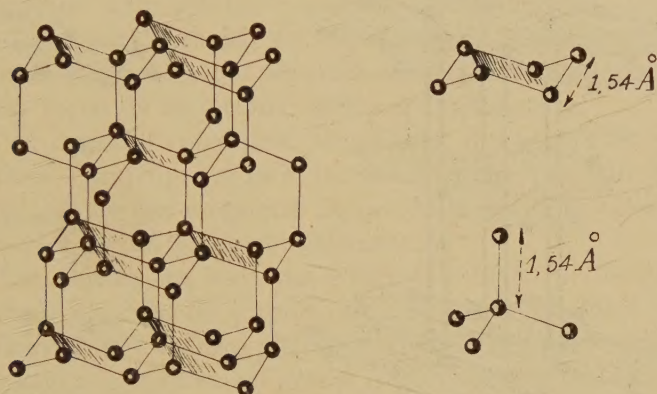


FIG. 1

Modèle de la structure du diamant

identifié les diagrammes de rayons X obtenus à partir d'une poudre de « graphite », aux diagrammes de divers carbones noirs non cristallisés. Il faut dire cependant qu'au premier abord cette identité n'était qu'une ressemblance ; nous verrons que seules, trois des raies intenses du graphite apparaissaient pour les carbones « amorphes », mais considérablement élargies. On a ainsi été conduit, à la suite de l'étude aux rayons X des « variétés allotropiques » du carbone, à n'admettre que l'existence de deux formes : le *carbone diamant* et le *carbone graphite*. Rappelons brièvement les modèles de structure attribués à chacun de ces types.

1° Le diamant dont la maille est cubique, peut être envisagé (fig. 1) comme un empilement d'hexagones *gauches* d'atomes de carbone, de 1,54 Å de côté. Ces hexagones sont rangés les uns au-dessus des autres à des distances moyennes de 2,05 Å, de telle sorte que cha-

cun des atomes qui les constituent, est entouré de quatre autres atomes à égale distance ($1,54 \text{ \AA}$).

Cet arrangement tétraédrique donne une image, dans le cas du carbone diamant, de l'équivalence des quatre liaisons issues de chaque atome.

2° La structure du graphite est très différente. La maille n'est plus cubique, mais hexagonale. Les atomes de carbone sont rangés

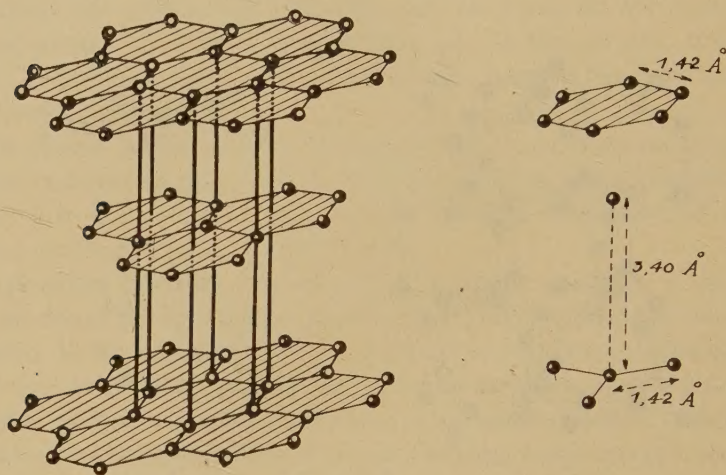


FIG. 2

Modèle de la structure du « graphite »

en feuillets *plans*, séparés les uns des autres par une distance relativement grande ($3,40 \text{ \AA}$). Chaque feuillet est constitué par un carrelage hexagonal (fig. 2); le côté de chaque hexagone plan de ce carrelage, autrement dit la plus courte distance séparant les centres des deux atomes de carbone, a pour longueur $1,42 \text{ \AA}$. Chaque atome est ainsi entouré de trois autres, le quatrième atome le plus proche, se trouve dans un feuillet voisin, à une distance de $3,40 \text{ \AA}$: un atome de carbone graphitique présente ainsi trois fortes liaisons coplanaires et une quatrième liaison beaucoup plus faible, dirigée à angle droit.

Remarquons dès maintenant que la structure cristalline du diamant se rencontre d'une façon très courante : Parmi les éléments voisins du carbone, le silicium cristallin ou le silicium d'apparence amorphe, l'étain gris (variété α), le germanium, présentent l'arrange-

ment du diamant. Au contraire, c'est la structure du graphite qui est, pour ainsi dire, une rareté : le graphite semble être l'unique et précieux représentant de son type de structure ⁽¹⁾.

* * *

A la suite de la publication du mémoire de Debye et Scherrer, identifiant carbone « amorphe » et carbone « graphite », de nombreux chercheurs ont repris leurs expériences et ont été conduits aux mêmes conclusions.

Cependant cette opinion n'a pas été généralement acceptée sans réserves, en particulier par les chimistes qui connaissent fort bien les grandes différences qui séparent les deux variétés, par exemple dans leur façon de réagir aux agents d'oxydation.

Si l'on dresse d'autre part, un tableau des propriétés physiques de la forme « graphite » et de la forme « amorphe », on voit facilement que certaines de ces propriétés rapprochent ces deux variétés, mais que d'autres les différencient nettement.

1° *Les densités*, ne sont pas éloignées : alors que la densité du diamant est 3,5, celle du graphite est 2,25 (H. Le Chatelier et Wologdine). Les densités données pour les carbones amorphes varient de 1,4 à 2 en oscillant généralement autour de 1,8; nous verrons que l'affirmation de H. Le Chatelier demeure vraie : « Sur une propriété aussi simple que la densité du carbone, tout est, pour ainsi dire, encore à faire. »

Les conductibilités pour la chaleur et pour l'électricité du graphite et du carbone « amorphe » sont comparables, mais très différentes de celles du diamant. Par exemple, on peut admettre en première approximation, que les résistances électriques spécifiques, exprimées en microhms/cm., sont de 10^{20} pour le diamant, 10^4 pour le carbone amorphe, 10^3 pour le graphite.

2° *Les propriétés magnétiques*, au contraire sembleraient rapprocher le carbone amorphe du diamant : Si les mesures sont opérées sur les corps pris à l'état pulvérulent, le *coefficient de susceptibilité diamagnétique* du graphite est, en valeur absolue, environ dix fois supérieur à celui des deux premiers.

Graphite	K = —4,5 à —6,0 10^{-6}
Carbone amorphe	K = —0,5 10^{-6}
Diamant	

⁽¹⁾ Seul, l'azoture de bore (d'apparence amorphe), présente les mêmes configurations pour l'arrangement des atomes d'azote ou de bore (5). D'autre part, les cristaux de bismuth, d'antimoine et d'arsenic, se rapprochent du graphite, par leur structure.

La *dureté* des divers carbones noirs reste en question, car si le diamant est le plus dur de tous les corps, et représente le dernier degré de l'échelle arbitraire de Mohs, on ne connaît pas, à vrai dire, la dureté du graphite. Le graphite *semble* être un corps mou : il s'agglomère facilement par compression ; mais ceci ne doit être dû qu'à sa structure très spéciale en feuillets, reliés entre eux par de faibles liaisons, pouvant ainsi faire preuve d'une certaine indépendance et glisser facilement les uns sur les autres. Cette structure confère au graphite ses propriétés lubrifiantes, et c'est sans doute elle qui a permis au graphite d'être baptisé du nom qu'il porte. Il n'en est pas de même pour un carbone amorphe comme le charbon de sucre qui ne se laisse absolument pas agglomérer par compression et dont la dureté *paraît* considérable.

* * *

Nous avons pensé que la comparaison des propriétés de quelques termes intermédiaires entre le carbone « amorphe » et le « graphite » nettement cristallin, présenterait un certain intérêt. Nous nous sommes ainsi proposé l'étude de la transformation « graduelle » de diverses variétés de carbone noir en « graphite ». Les termes intermédiaires pouvaient être fournis de deux façons différentes : soit par la nature, soit « par l'art », comme le disait Berzelius.

La nature nous présente, en effet, les combustibles appelés anthracites, souvent d'une belle apparence minérale ; P. Lebeau a démontré, par l'étude de leur pyrogénéation, que ces carbones doivent être rangés en deux classes distinctes : les anthracites vrais et les peranthracites. Les peranthracites, en particulier, par l'ensemble de leurs propriétés, semblent offrir quelques-uns des degrés de la lente évolution d'un carbone « amorphe » vers le « graphite ».

L'élévation de la température, fournie par un four électrique très maniable, comme le four à induction Ribaud, nous conduit également au graphite : divers carbones « amorphes » ont été chauffés à des températures bien définies et variant de 1.000 à 2.000° par paliers de 200°. Plusieurs gammes de carbones noirs étaient ainsi constituées et pouvaient permettre d'effectuer, pour chaque série, une *comparaison* de quelques propriétés physiques ou chimiques : nous avons ainsi étudié les spectres de rayons X obtenus par la méthode des poudres ; les *variations relatives* de la densité, de la résistivité électrique ; de la susceptibilité magnétique, et enfin de l'action du mélange de Brodie. D'autre part, les mêmes déterminations ont été effectuées pour un graphite provenant de la transformation du diamant.

Au cours de l'ensemble de ces mesures *relatives* nous nous sommes efforcés d'opérer dans des conditions toujours identiques en faisant

appel, dans chaque cas, à un procédé simple, dont le mode d'utilisation était bien défini.

Les divisions de ce travail sont comprises dans les titres de chapitre suivants :

- I. — Matières premières. Traitements thermiques. Analyses.
- II. — Diagrammes de rayons X.
- III. — Remarques sur la densité des carbones noirs.
- IV. — Résistivités électriques.
- V. — Susceptibilités magnétiques.
- VI. — Résistance des divers carbones noirs à l'action du mélange de Brodie.
- VII. — Étude d'un graphite provenant de la transformation du diamant.

Dans chacun de ces chapitres, nous avons cherché à séparer les résultats bruts apportés par les déterminations expérimentales, de l'interprétation donnée à ces résultats.

*
* * *

Ces recherches ont été effectuées au laboratoire de M. le Pr P. Lebeau, mon maître à la Faculté de Pharmacie de Paris. Je tiens à lui témoigner toute ma gratitude pour l'intérêt qu'il a bien voulu leur porter, et pour les précieux encouragements qu'il n'a cessé de me donner. Ce travail n'est qu'un faible hommage de mon respectueux attachement.

Les diagrammes de rayons X étudiés ont été obtenus grâce à l'appareillage que M. le Pr G. Urbain a bien voulu mettre à ma disposition. Je lui en exprime le témoignage de ma respectueuse reconnaissance. Dans son laboratoire, M. Mathieu m'a fait sans cesse profiter de son expérience, C. Kurylenko de son aide effective : les beaux clichés obtenus sont le résultat de leur précieuse collaboration. Qu'ils veuillent bien accepter mes plus cordiaux remerciements.

L'amitié qui me lie à J. Wyart, maître de Conférences, m'a conduit maintes fois au laboratoire de Minéralogie de la Sorbonne où j'ai pu bénéficier des conseils que M. le Pr C. Mauguin m'a souvent prodigués sur la question du graphite. J'adresse à M. le Pr Mauguin le témoignage de ma respectueuse gratitude.

À la Faculté de Pharmacie de Paris, j'ai trouvé auprès de tous mes maîtres l'aide et les conseils les plus précieux. M. H. Leroux,

chef des Travaux pratiques de Physique sait, en particulier, combien je lui suis reconnaissant de sa cordiale bienveillance et de toutes les directives dont il m'a fait bénéficier : M. Henri Leroux a bien voulu diriger les analyses et combustions mentionnées dans les pages qui suivent.

Ce travail est dédié à mon père L. Corriez, docteur en Pharmacie, qui a voulu et a su m'inculquer l'amour de la recherche scientifique.

BIBLIOGRAPHIE

1. BERZELIUS. — *Traité de chimie minérale, végétale et animale*, 1, 256, Didot, Paris, 1845.
 2. DESPRETZ. — *C. R.*, **30**, 369.
 3. M. BERTHELOT. — Recherches sur les états du carbone. *Ann. Chim. et Phys.* (4), 19, 392, 1870.
 4. H. LE CHATELIER. — *Leçons sur le carbone*, 57. A. Hermann, Paris, 1908.
 5. P. P. EWALD et C. HERMANN. — *Strukturberichte Zeit. f. Kristall*, 1913-1928.
-

CHAPITRE PREMIER

MATIÈRES PREMIÈRES. — TRAITEMENTS THERMIQUES ANALYSES

Matières premières

Les échantillons de carbone qui ont servi de matières premières à notre étude se classent en deux catégories :

- a) Carbones artificiels, dits « amorphes » ;
- b) Carbones naturels : anthracites divers et diamants.

Divers « graphites » nettement cristallins (graphite extrait de la fonte, graphite naturel de Madagascar) nous ont, d'autre part, servi de termes de comparaison.

a) *Carbones artificiels dits « amorphes »*

Moissan (1) distinguait deux groupes de ces carbones suivant leur mode de formation :

1^o Les carbones de *réaction*, formés par l'attaque d'un corps carboné à l'aide d'un réactif approprié ; par exemple, les carbones provenant de l'attaque de composés organiques par l'acide sulfurique, le carbone résultant de la décomposition du tétraiodure de carbone, etc. ;

2^o Les carbones de *pyrogénéation* « provenant de la destruction de composés carbonés sous l'action de la chaleur ».

C'est dans le groupe des *carbones de pyrogénéation*, que nous avons choisi les matériaux de notre travail. Il était intéressant de se demander si la constitution des composés ayant donné naissance à ces carbones, avait une influence sur leur transformation graduelle en « graphite ». Nous sommes donc parti des échantillons suivants :

1^o Carbones d'hydrates de carbones : charbon de sucre, charbon de bois ;

2^o Carbones provenant de carbures aromatiques : noir de naphthaline ;

3° Carbones provenant de carbures acycliques : noir de méthane, noir d'acétylène.

Charbon de sucre. — Nous avons préparé le charbon de sucre suivant la méthode décrite par Moissan (2).

Le sucre cristallisé (99,8 % de saccharose), est chauffé doucement dans une capsule de porcelaine. On agite jusqu'à ce qu'un produit brun-noir, dur et cassant ait été obtenu. Après la fin de tout dégagement gazeux, ce produit est grossièrement divisé, remis dans la capsule et soumis à une nouvelle pyrogénéation. On obtient ainsi un solide gris-noir ; la dureté de ce produit a d'ailleurs augmenté à la suite de cette dernière chauffe dont la température était inférieure à 600°.

Ce solide, pulvérisé avec soin au mortier, est placé dans un creuset, lui-même contenu dans une cassette plus grande et entouré de charbon de bois. Le tout, convenablement luté, est chauffé au four à moufle. On élève la température jusqu'à 950-1.000°, en une heure, et on prolonge la chauffe pendant deux heures.

La carbonisation du sucre a été bien étudiée par G. Beilby (3) qui a observé le phénomène au microscope sur un cristal unique de saccharose déposé sur une platine chauffante :

Une fusion sans coloration se produit à 180-190° ; vers 200° commence un dégagement de gaz (vapeur d'eau) avec écume et bouillonnement. Ce dégagement cesse vers 250°. Le liquide brun reste tranquille jusque vers 260-270° ; il se produit alors un nouveau dégagement gazeux, après lequel la coloration du résidu est devenue noire. La rigidité de ce coke apparaît vers 350° et, à 400° la mousse et le dégagement de bulles ont cessé. En définitive, on obtient un solide vitreux ayant au microscope *l'aspect d'une éponge à pores plus ou moins ténus*, suivant les conditions de chauffage. Ce solide vitreux est formé à une température ne dépassant pas 500°.

La carbonisation du saccharose constitue certainement un ensemble de réactions complexes dont l'enchaînement n'est pas connu avec précision. Les produits accessoires qui se séparent sont fort divers : la molécule hétérocyclique oxygénée qui se transforme, laisse échapper : vapeur d'eau, anhydride carbonique, alcools ou acides gras à faible nombre d'atomes de carbone. Se forme-t-il des composés intermédiaires contenant des cycles carbonés hexagonaux ? La question à notre connaissance n'a pas encore été résolue avec certitude. Il faut se rappeler cependant l'observation de von Lippmann (4) qui, en examinant des jus sucrés maintenus pendant longtemps à une température inférieure à 50°, y a décelé la présence d'*acide mellique*.

Charbon de bois. — Le charbon de bois que nous avons utilisé avait été préparé à la poudrerie de Sevrans-Livry, avec du bois de

châtaignier. La température de carbonisation était de 400° et le rendement de 36,1 %.

Cet échantillon a été mis à notre disposition par P. Lebeau, qui avait fait l'étude complète de sa composition et de sa pyrogénéation (5). Les résultats de l'analyse immédiate étaient les suivants :

Humidité	4,96
Cendres	0,67
Composition centésimale sur charbon sec ..	$\left\{ \begin{array}{l} \text{C} \\ \text{H} \end{array} \right. \begin{array}{l} 74,00 \\ 4,01 \end{array}$
— — — brut ..	$\left\{ \begin{array}{l} \text{C} \\ \text{H} \end{array} \right. \begin{array}{l} 70,32 \\ 3,81 \end{array}$

Noirs de méthane, de naphthaline et d'acétylène. — Ces trois produits étaient des produits industriels. Ils nous ont été fournis par M. Oswald auquel nous adressons tous nos remerciements. Ils appartiennent aux catégories suivantes : noir de flamme, noir de fumée et noir d'explosion.

Les noirs de flamme, d'aspect en général grenu sont constitués par les résidus de carbone que l'on recueille directement de la partie chaude de la flamme en écrasant celle-ci sur une paroi froide.

Les noirs de fumée, au contraire se sont formés dans la flamme même, et ont été entraînés dans les parties plus froides où leur combustion a pris fin. Ils se présentent généralement en flocons ou en houppes légères.

Le noir de naphthaline utilisé avait un aspect velouté et une coloration grisâtre. Le mécanisme de formation de ce produit est certainement très complexe. M. Oswald (6) en particulier a exposé et discuté les diverses réactions intermédiaires pouvant conduire, de la naphthaline à ce carbone de pyrogénéation.

Le noir de méthane industriel employé provenait de la combustion incomplète de gaz naturels américains composés d'un mélange de proportions variables de méthane et d'azote. La pyrogénéation du méthane est également un phénomène assez complexe, et de nombreuses hypothèses ont été formulées sur les termes intermédiaires allant du carbure initial au carbone final.

Enfin le *noir d'acétylène* que nous avons eu entre les mains avait été préparé par explosion. C'était un produit d'une très grande finesse et d'un noir très pur.

b) *Carbones naturels*

Parmi les échantillons de carbones naturels dont nous avons étudié la transformation en graphite, nous pouvons distinguer deux classes diamétralement opposées :

- 1^o Quelques petits diamants naturels provenant du Brésil ;
- 2^o Certains anthracites qui se distinguent nettement des autres combustibles fossiles tels que les houilles, par leur homogénéité, leur belle apparence minérale et souvent même par une teneur en car-

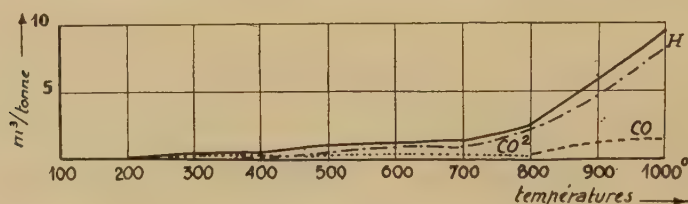


FIG. 3
Graphique de pyrogénéation du peranthracite d' « Arèches »

bone supérieure à celles que présentent de nombreux carbones amorphes artificiels.

Nous étudierons dans un chapitre spécial, le graphite obtenu par chauffe du diamant, mais nous donnerons ici quelques détails sur les anthracites qui nous ont servi de matière première.

Peranthracites et anthracites vrais. — Les recherches poursuivies par P. Lebeau, l'ont conduit à répartir les combustibles désignés sous le nom d'anthracites, en deux groupes qu'il a nommés peranthracites et anthracites vrais.

Rappelons brièvement les caractères qui lui ont servi à distinguer ces deux classes de combustibles (7) :

- 1^o La pyrogénéation opérée dans des conditions bien déterminées (8) fournit un premier caractère distinctif :

On chauffe dans le vide 1 gr. de substance en recueillant les gaz dégagés pour chaque palier de 100°, jusqu'à 1.000°. La température la plus élevée pour chaque palier est atteinte aussi rapidement que possible et maintenue ensuite pendant une heure. Les mélanges gazeux extraits à chaque palier sont mesurés et analysés. On établit ensuite un graphique de pyrogénéation en portant en abscisses les températures de chauffe à partir du point 100° auquel correspond le premier palier, et en ordonnées les volumes gazeux (volume total ou volumes de chaque gaz déduits de l'analyse).

Dans le cas des *peranthracites*, la pyrogénéation est caractérisée par un accroissement continu du volume gazeux dégagé, sans maximum net avant 1.000°. Le volume total de gaz recueillis (exprimé en mètres

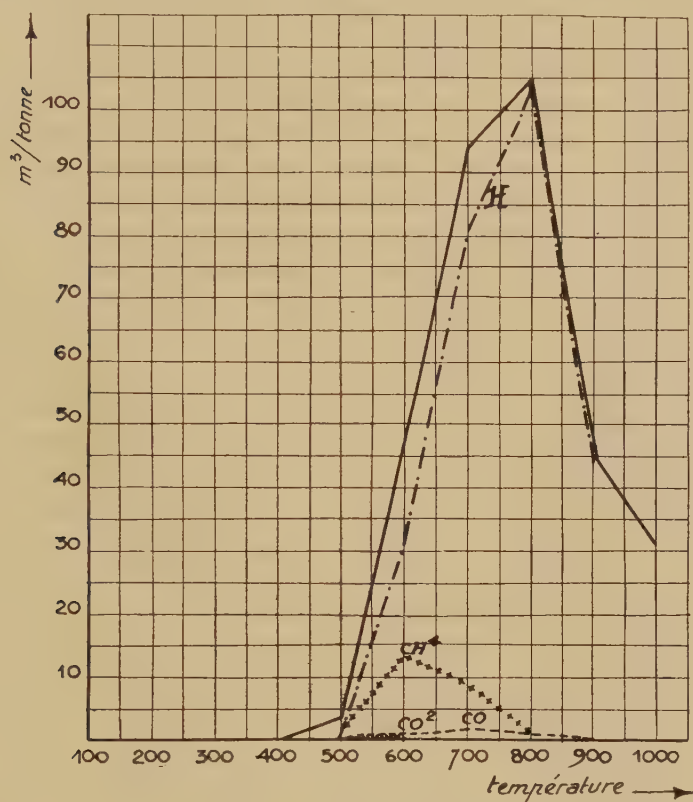


FIG. 4

Graphique de pyrogénéation de l'anthracite vrai : « Bonnefoy Haring »

cubes par tonne de combustible), est toujours relativement faible, et ne dépasse pas 160 m³. Nous donnons (fig. 3), à titre d'exemple, le graphique de pyrogénéation du plus caractéristique d'entre eux, le *peranthracite* d'Arèches (intra-alpin).

La catégorie des *anthracites vrais*, au contraire, présente un dégagement gazeux total supérieur à 250 m³/tonne, variant pour les échantillons étudiés, de 260 à 367 m³/tonne. De plus, les courbes de pyrogénéation présentent toujours un maximum de dégagement gazeux aux environs de 700 ou 800°. Nous donnerons pour illustrer cette dif-

férence, le graphique de pyrogénéation de l'anthracite belge Bonnefoy-Haring (fig. 4) ;

2° Un second caractère distinctif est apporté par l'analyse des gaz résultant du fractionnement thermique. Dans les deux catégories, la teneur en *hydrogène* des gaz dégagés est toujours très élevée et généralement comprise entre 80 et 90 %. Le dégagement de *méthane* pendant la pyrogénéation est au contraire très différent : dans le cas des peranthracites, le méthane fait en général défaut. Pour les anthracites vrais, par contre, le gaz qui se dégage en contient 4,8 à 11 %.

3° Des analyses élémentaires effectuées sur les charbons eux-mêmes, on peut déduire leur teneur en carbone et hydrogène :

Les résultats suivants, exprimés en faisant abstraction des cendres et de l'eau, ont été obtenus pour les échantillons que nous avons étudiés :

<i>Peranthracites</i>		C %	H %
Arèches		99,33	0,67
Bourg d'Oisans (1930)		98,75	1,25
Tonkin n° 3		98,59	1,40
— n° 5		98,76	1,23
— n° 1		98,12	1,88
Américain		98,06	1,93
<i>Anthracites vrais</i>			
Pays de Galles		96,31	3,69
Belge (Bonnefoy-Haring)		96,37	3,63
Messeix (Saint-Philippe)		96,15	3,85

Pour les peranthracites étudiés, la *teneur en hydrogène* ne dépasse pas en général 2 % ; elle est toujours comprise entre 3 et 4 % dans le cas des anthracites vrais.

4° *Le point d'inflammabilité*, c'est-à-dire la température à laquelle apparaît, pour un combustible chauffé dans des conditions bien déterminées, le phénomène d'incandescence, est en général supérieur à 600° pour les peranthracites, et compris entre 525 et 545° pour les anthracites vrais.

Les peranthracites chauffés brusquement vers 300° décrépitent, alors qu'aucun anthracite vrai ne possède cette propriété ;

5° Nous verrons enfin, au cours du présent travail, deux autres caractères distinctifs importants : Alors que les peranthracites sont pratiquement conducteurs de l'électricité, les anthracites vrais sont pratiquement isolants. Les diagrammes de Debye et Scherrer sont différents.

Traitements thermiques

Nous nous sommes proposé pour chacune des variétés de carbone, d'obtenir une gamme d'échantillons ayant subi des chauffe échelonnées entre 1.000° et 2.000° . Nous avons utilisé : 1^o pour la température de 1.000° un four à moufle ordinaire ; 2^o pour les températures comprises entre 1.000 et 2.000° un four à induction ; 3^o enfin dans certains cas, nous avons opéré une chauffe brutale au four à arc.

1^o 1.000° . Les échantillons de carbone étaient introduits dans un creuset de porcelaine luté, placé lui-même dans un creuset plus grand et entouré d'une brasque de charbon de bois. La température du four à moufle s'élevait à 950° - 1.000° en une heure environ. La chauffe durait deux heures ;

2^o De 1.200° à 2.000° , le four à induction utilisé était le modèle de G. Ribaud (9). La substance à chauffer, elle-même conductrice, est placée dans un creuset de graphite conducteur. Le tout est entouré d'un enroulement métallique parcouru par un courant de haute fréquence, fourni par une installation à étincelles. Les courants de Foucault induits échauffent la masse.

La description complète du montage de l'alimentation est donnée en particulier dans l'ouvrage *Fours électriques et chimie* (10). Nous nous bornerons à indiquer quelques détails sur le four lui-même et le dispositif calorifuge adopté (fig. 5).

Le carbone étudié est placé dans un creuset cylindrique [1] qui a été tourné à partir d'une canne de graphite Acheson. Ce creuset est fermé à sa partie supérieure par un couvercle [2] en graphite qui comporte lui-même un petit tube plongeant jusqu'au milieu du creuset et destiné aux visées pyrométriques. Le volume utilisable contenant la matière à chauffer est d'environ 120 cc.

Le dispositif calorifuge suivant a été établi une fois pour toutes autour du creuset : un cylindre de quartz obturé à sa partie inférieure par un fort bouchon

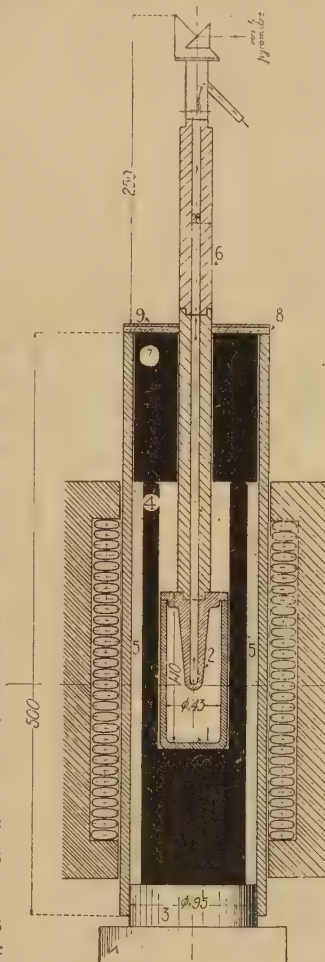


FIG. 5
Four à induction
Dispositif calorifuge employé

de liège [3], contient un empilement de cylindres de charbons poreux, pleins à la partie inférieure, évidés vers le milieu [4]. Entre ces cylindres et le quartz, on a tassé soigneusement du noir de fumée calciné [5]. Dans la partie évidée laissée par les charbons poreux, il est alors facile d'introduire ou de retirer à volonté, avant ou après chaque chauffe, le creuset, muni de son couvercle et de sa cheminée de visée [6]. Un dernier cylindre de charbon poreux [7] laissant passage à la cheminée de visée, protège la partie supérieure du four. Pendant la chauffe, ce cylindre sera lui-même recouvert de bourre d'amiante [8] et d'un carton d'amiante [9].

Les températures diverses que nous proposons d'utiliser étaient obtenues en faisant varier le voltage du circuit primaire. (Les puissances ont varié ainsi de 3 kW. pour 1.200° à 9-10 kW. pour 2.000°.)

La température désirée était atteinte en une demi-heure au plus. Le four était maintenu à cette température de la façon la plus rigoureuse possible *pendant deux heures*. Les oscillations des valeurs de la température qui provenaient du secteur de distribution électrique ou du réglage du four lui-même, n'ont jamais dépassé 25°. Ces écarts n'étaient que de très courte durée et corrigés le plus rapidement possible.

Dans certains cas (noirs de méthane, d'acétylène, de naphthalène, charbon de sucre, charbon de bois), nous avons effectué à chaque chauffe deux traitements thermiques différents : La matière à chauffer était introduite dans le creuset en deux fractions divisées par une mince séparation en graphite. La fraction inférieure, subissait pendant deux heures ce que nous appelons une *chauffe directe* : par exemple elle était portée directement à 1.600°. La fraction supérieure, au contraire, avait déjà subi les diverses chauffes antérieures : deux heures à 1.030°, deux heures à 1.200° et deux heures à 1.400° ; elle subissait une *chauffe progressive*.

3° *Four à arc*. — Quelques chauffes, dans les cas des charbons de sucre, de méthane, d'acétylène et de naphthalène, ont été effectuées, à l'aide d'un four à arc. Nous avons utilisé le dernier modèle de four que Moissan avait adopté. L'installation qui fonctionne au laboratoire de M. le Pr Lebeau est décrite dans *Fours électriques et chimie* (II).

Les échantillons de carbone étaient introduits dans de petits creusets en graphite tourné et poli, munis d'un mince couvercle. Ces creusets étaient placés dans le four calcaire sur un lit de magnésie. L'arc, qui éclatait juste au-dessus du couvercle, était produit par un courant de 700 ampères sous 55 volts. On atteignait 700 ampères en 2 à 3 minutes, et cette valeur était maintenue de 7 à 8 minutes. Un trou percé dans le four calcaire permettait de viser les parois du creuset de graphite à l'aide d'un pyromètre.

Pyrométrie. — Les températures ont été mesurées à l'aide du pyromètre optique à coins absorbants et à filament disparaissant réalisé par G. Ribaud (12). La précision de cet appareil atteint facilement, pour un œil exercé, $\pm 5^{\circ}$ à 2.000° . Dans le cas des traitements thermiques effectués au four à induction, nous estimons que les températures de chauffe étaient lues à $\pm 5^{\circ}$ près. Cependant, nous avons vu qu'au cours des chauffes qui duraient deux heures des oscillations de $\pm 25^{\circ}$ pouvaient se produire, mais elles ne duraient que quelques minutes.

Les visées pyrométriques effectuées pendant les chauffes au four à arc sont certainement entachées d'erreurs assez importantes : d'une part, on visait les parois du creuset et d'autre part, dans certains cas, des fumées assez abondantes venaient troubler la mesure. Le chiffre lu au pyromètre pour le régime indiqué de l'arc (55 volts, 700 ampères) était 2.600° . Nous estimons que ce chiffre est notablement inférieur à la température réelle du traitement thermique subi par la matière contenue dans le creuset.

Analyse des échantillons

Nous avons appliqué à l'analyse élémentaire des diverses variétés de carbone précédemment énumérées, la méthode de combustion de MM. Leroux et Breteau (13). Cette méthode s'applique particulièrement bien à l'analyse des charbons naturels et, dans le cas de nos échantillons à haute teneur en carbone, elle s'est montrée d'un emploi simple, rapide et fidèle. Nous donnons dans le tableau suivant, quelques résultats obtenus par l'analyse des carbones étudiés.

TABLEAU I

Combustion des échantillons de carbone

Désignation	Température de chauffe	C %	H %	Cendres
Charbon de sucre	1.000°.....	98,44	0,49	0,16
		98,35	0,45	0,30
	1.200°.....	98,95	0,05	0,30
		99,35	0,05	0,25
	1.600°.....	99,8	0,05	0,35
		99,7	0,05	0,25

Désignation	Température de chauffe	C %	H %	Cendres
Charbon de méthane	Brut	94,9	0,9	0,70
		95,3	0,9	0,60
	1.000°.....	98,6	0,5	0,40
		98,35	0,5	0,60
	1.200°.....	99,24	0,22	0,30
		99,44	0,25	0,40
Charbon de naphtaline	1.600°.....	99,5	0,04	0,40
		99,7	0,05	0,30
	Brut	96,6	0,5	0,60
		96,85	0,5	0,60
	1.000°.....	98,8	0,35	0,45
		98,74	0,35	0,45
Charbon d'acétylène	1.200°.....	99,0	0,20	0,30
		99,15	0,18	0,30
	1.600°.....	99,3	0,05	0,25
		99,4	0,03	0,30
Charbon de bois	Brut	99,17	0,27	0,20
		99,6	0,2	0,20
Charbon de bois	1.200°.....	97,2	0,35	1,25
		97,02	0,30	1,35
	1.600°.....	99,37	0,10	traces
		99,85	0,12	—

Il résulte des résultats mentionnés, que les chauffes opérées dès les plus basses températures, 1.200°, 1.400°, 1.600°, font perdre aux carbones étudiés la majeure partie de l'hydrogène qu'ils contenaient. Pour les carbones ayant subi une chauffe à 1.600°, les taux d'hydrogène résiduel oscillent autour de 0,05 %. Ce chiffre se rapproche de l'ordre de grandeur des erreurs expérimentales car il correspond, avec la méthode utilisée, à une pesée *d'eau* de l'ordre du milligramme.

*
* *
*

Dans les chapitres qui suivent, nous aurons souvent l'occasion d'utiliser quelques notations abrégées pour désigner les divers carbones noirs étudiés. Ces notations résument l'origine du carbone et le traitement thermique subi. Nous n'en donnerons que quelques exemples :

Charbon de sucre ayant subi la chauffe de deux heures à 1.400°	C. S. 1.400
Noir de méthane ayant subi la chauffe de deux heures à 1.800°	C. M. 1.800
Chauffes directes..... D Exemple.....	C. N. 1.600 D
— progressives Pr —	C. N. 2.000 Pr

D'autre part nous garderons souvent l'appellation de carbone « amorphe », en particulier pour les carbones noirs n'ayant pas spécialement subi de traitement thermique ; le terme « graphite » sera conservé pour les graphites naturels ou les graphites de fonte d'apparence nettement cristalline.

BIBLIOGRAPHIE

1. H. MOISSAN. — *Traité de chimie minérale*, t. II, 237, Masson, Paris.
2. H. MOISSAN. — *Ibid.*, 242.
3. G. BEILBY. — Structure du coke . origine et développement. *Journ. of the Soc. of Chem. Ind.*, **41**, n° 21, 341, 1922.
4. VON LIPPMANN. — *Berichte*, **27**, 3408.
5. P. LEBEAU. — Recherches sur les combustibles pour gazogènes à moteurs. *Ann. de l'Office nat. des comb. liq.*, n° 1, 29, 1929.
6. OSWALD. — Structure du carbone de pyrogénéation compact. *Communication au X^e Congrès de Chimie industr.*
Existence de deux variétés de carbone amorphe. *Chimie et Industrie*, mai 1930.
7. P. LEBEAU. — Sur les anthracites : peranthracites et anthracites vrais. *Ann. de l'Off. nat. des combust. liq.*, 1933, n° 1, 7 à 109 ; 1933, n° 6, 963 à 1002 ; 1934, n° 1, 77 à 115.
8. P. LEBEAU. — *C. R.*, **177**, 456, 1923. *Chimie et industrie*, **14**, 10, 1925.
9. G. RIBAUD. — *Bull. Dir. Rech. Inv.*, **29**, 178, mars 1922.
10. P. LEBEAU. — *Fours électriques et chimie*, 343. Presses Universitaires, Paris, 1924.
11. P. LEBEAU. — *Fours électriques et chimie*, 376.
12. G. RIBAUD. — Pyromètre et microphotomètre optiques à coins absorbants. *Revue d'opt. théor. et expériment.*, **5**, 289, 1926.
13. H. LEROUX, P. BRETEAU. — *C. R.*, **111**, 524, 1907. *B. Soc. chim.* (4), **111**, 15, 1908.

CHAPITRE II

DIAGRAMMES DE RAYONS X

Les rayons X ont permis d'importants progrès dans l'étude des variétés allotropiques du carbone. Dès 1916, Debye et Scherrer (1), comparent les diagrammes fournis par divers carbones amorphes, aux diagrammes de poudre de graphite. Les sept échantillons de carbone examinés leur présentent le même spectre, formé de trois anneaux dont les maxima de noircissement correspondent approximativement aux angles :

$$2 \theta = 24^{\circ}, 43^{\circ} \text{ et } 80^{\circ}$$

Les auteurs rapprochent ces trois anneaux des raies suivantes observées pour le graphite :

$$2 \theta = 26^{\circ}5', 43^{\circ}8', 76^{\circ}0' \text{ et } 81^{\circ}8'$$

Les deux dernières sont, dans le cas du carbone amorphe, fondues en une seule bande et les erreurs de deux degrés sont acceptées. Debye et Scherrer concluent, *de ces seuls résultats*, qu'il n'existe, pour le carbone, que deux modifications allotropiques : diamant et graphite. « Le carbone amorphe n'est autre que du graphite dans un état de division tel qu'on ne pourra jamais l'obtenir par un moyen mécanique. » La largeur des anneaux d'interférence les conduit à admettre que la particule élémentaire (la « molécule de carbone amorphe ») ne contient que 30 atomes environ.

De nombreux chercheurs, après Debye et Scherrer, ont étudié la question. Les uns adoptent, à la lettre, l'opinion de Debye et Scherrer ; d'autres admettent l'existence d'une troisième variété : le carbone « dit amorphe », plus ou moins organisé, mais dont l'organisation se rapproche de celle du graphite.

I. — G. Asahara (2) qui a étudié 34 échantillons de carbones d'origines diverses, conclut que, pour le carbone, « le mot amorphe doit être interprété comme désignant un état cristallin extrêmement ténu ».

En 1927, E. Koch Holm (3), publie une importante étude des carbones produits par décomposition de gaz d'éclairage au contact de parois portées à diverses températures. Quand ces températures augmentent, on voit, sur les clichés, apparaître peu à peu toutes les raies du graphite, de plus en plus fines. De la largeur de ces raies, l'auteur déduit la grosseur des cristallites de graphite : l'accroissement de taille de ces cristallites est toujours plus faible dans la direction de l'axe senaire que dans une direction perpendiculaire.

K. A. Hofmann, U. Hofmann et leurs nombreux collaborateurs

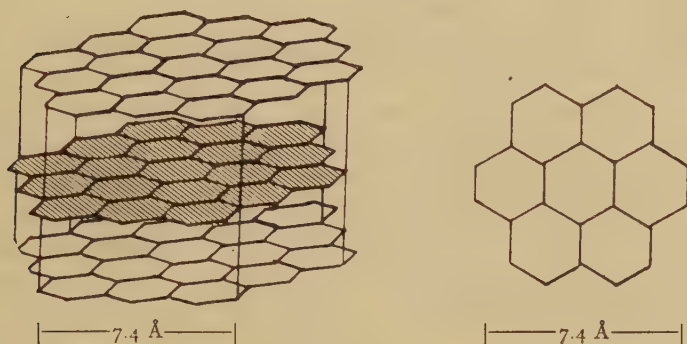


FIG. 6

Cristallite de carbone amorphe (noir de benzène)
et molécule organique (hexabenzobenzène) (d'après U. Hofmann)

ont fait paraître, à partir de 1926, toute une série de mémoires ayant trait à la structure du carbone amorphe, des charbons adsorbants, puis, comme nous le verrons par la suite, des acides graphitiques. En particulier, le travail de U. Hofmann et D. Wilm (4) cherche à préciser la grosseur des cristallites de graphite, constituants élémentaires de ces carbones noirs. En appliquant la formule de Laue, les auteurs obtiennent ainsi de très faibles dimensions : un charbon actif tel que le « supranorite », par exemple, serait constitué de grains pouvant être contenus dans un cylindre de 7,5 Å de haut et de 23 Å de diamètre. Hofmann et Wilm remarquent que ces dimensions se rapprochent ainsi de celles des grosses molécules organiques telles que l'hexabenzobenzène (fig. 6). Une série de mesures analogues opérées par E. Berl (5) sur certains charbons actifs a conduit cet auteur à des tailles de cristallites plus faibles encore.

Nous citerons enfin dans ce premier groupe de publications, celles

de Wesselowsky, Pertzov et Wassiliew (6) qui discutent le mécanisme de la graphitisation et cherchent à établir une systématique des structures « disperses » du graphite.

Ainsi tous les auteurs précédents, admettent et perfectionnent la *théorie unitaire du carbone noir* : pour eux tout carbone noir possède la *structure du graphite*, seul l'état de dispersion varie d'un échantillon à l'autre.

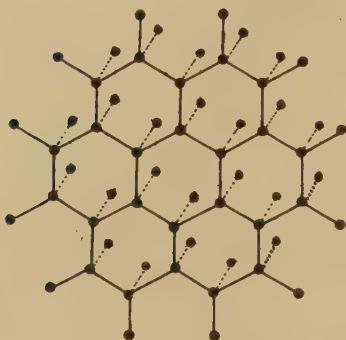


FIG. 7. — Modèle d'une particule de carbone amorphe (d'après P. Krishnamurti).

II. — Dans le même temps (de 1920 à 1935) d'autres auteurs cherchent à réagir contre cette théorie que d'aucuns considèrent comme trop absolue.

O. Ruff, W. Olbricht et G. Schmidt (7) font, en 1923, un premier essai pour distinguer le carbone amorphe du graphite. Ils ont discuté à cette occasion, la notion d'un état « paracristallin » : le carbone serait en très petits cristaux développés principalement dans deux dimensions : trois plans d'hexagones, au plus, pourraient

être accolés en épaisseur ; de légères distorsions amèneraient l'affaiblissement ou la suppression des interférences dues au réseau du graphite lui-même.

Cette notion d'état « paracristallin » a été particulièrement développée et admise, pour le carbone amorphe, par G. L. Clark et ses collaborateurs (8).

P. Krishnamurti (9) a tenté de donner un modèle de la particule de carbone amorphe. En raisonnant par analogie avec le cas de l'hexaméthylbenzène liquide, étudié par lui (10), il suppose que l'espace correspondant au premier anneau de diffraction mesure l'épaisseur de la particule, et que l'espacement correspondant à la dispersion aux petits angles donne l'extension moyenne des plans d'hexagones. Le charbon de sucre, par exemple (en admettant pour ce corps une densité de 1,75), serait constitué par des associations de 60 atomes de carbone répartis en deux feuillets superposés de 13,3 Å de large et distants de 3,38 Å. Pour ces feuillets, Krishnamurti a postulé un arrangement hexagonal, à la suite de considérations d'ordre chimique : le carbone amorphe, dit-il, est oxydé de même que l'hexaméthylben-

zène, en acide mellique ; le graphite, au contraire, en acide graphitique. Le modèle proposé par Krishnamurti est reproduit sur la figure 7.

Mahadevan (4), étudiant à sa suite diverses variétés de carbone (constituants de la houille, charbons bitumeux, anthracites) adopte l'interprétation précédente, d'un complexe spécial de carbone.

En 1934, B. E. Warren (12), étudiant un « carbone black », admet que chaque atome, dans le carbone amorphe, a toujours le même entourage ; il cherche à définir la loi d'approche des atomes en introduisant une fonction de densité $\rho(r)$, telle que l'expression $4\pi r^2 \rho(r)$ donne le nombre d'atomes situés entre les distances r et $r + dr$, d'un atome quelconque. Par la méthode d'analyse harmonique de Fourier, il déduit directement la courbe de distribution $4\pi r^2 \rho(r)$ de la courbe expérimentale d'intensité. Ses conclusions sont les suivantes : le carbone black n'est pas véritablement amorphe : Les atomes seraient associés en carrelages hexagonaux plans, identiques aux feuillets du graphite. Il est probable que le carbone black est un mélange hétérogène de particules diverses, depuis des couches graphitiques simples, jusqu'à des microcristaux comprenant plusieurs feuillets associés.

Nous n'avons cité que les travaux les plus marquants. Signalons les publications de F. Weber (13), P. Poch (14), H. Lowry et Bozorth (15), Randall et Rooksby (16), B. Ilin et J. Simonov (17), S. B. Hendricks (18).

La diffraction des électrons a également apporté son tribut à la question du carbone : mentionnons les mémoires de Ch. Mongan (19), Trendelenbourg (20), Jenkins (21) et de Finch (22).

* * *

Méthode et appareillage utilisés dans nos recherches

Tous nos diagrammes ont été obtenus par la méthode classique de Debye et Scherrer et de Hull, pour l'analyse des poudres cristallines, avec un tube à anticathode de cuivre, dont le rayonnement était filtré par une lame de nickel de 15/100^e de millimètre.

Pour la préparation des échantillons, nous nous sommes arrêtés, après de nombreux essais, à la technique suivante : Le carbone pulvérisé et tamisé dans des conditions toujours identiques, est aggloméré à l'aide d'une très petite quantité, constante, d'un mucilage de gomme adragante, passé à la filière et séché à l'air libre. On mesure le diamètre du bâtonnet obtenu au moyen d'un microscopie à oculaire micrométrique.

Les temps de pose ont été très variables, selon l'origine des échantillons : de deux heures pour un « graphite » à sept heures pour un charbon de bois par exemple.

Description des diagrammes. — Les diagrammes des différents carbones étudiés présentent à peu près tous le même aspect général (fig. 8).

En partant du centre du cliché, nous rencontrons :

1° Un halo central ou une couronne, dus à une diffusion générale, dans les directions qui font un petit angle avec le faisceau direct. Leur aspect varie d'un cliché à l'autre, d'une façon qui n'est pas systématique. Nous laisserons de côté l'étude de cette diffusion ;

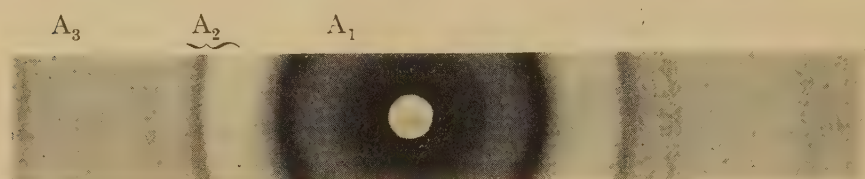


FIG. 8

2° Un premier anneau que nous désignerons par A_1 . C'est toujours le plus intense et le plus nettement apparent. Il correspond sans ambiguïté à la raie (002) très intense du graphite ⁽¹⁾ ;

3° Un second anneau A_2 , beaucoup plus flou, qui va en s'estompant du centre vers la périphérie. L'observation attentive de ce second anneau est particulièrement intéressante dans la série des carbones chauffés : nous verrons, en effet, dans de nombreux cas, cet anneau se dissocier en deux ou même en trois anneaux secondaires, correspondant par ordre d'intensité aux raies suivantes du graphite : (100) (004) ($1\bar{1}1$) ;

4° Enfin un troisième anneau A_3 visible dans la majorité des cas, correspond à la raie (110) du graphite.

Position des maxima de noircissement. — Sur la figure 9, nous donnons la courbe de noircissement obtenue à l'aide d'un microphotomètre enregistreur. De la position des maxima, on peut déduire

⁽¹⁾ Nous utiliserons par la suite les notations de C. Mauguin (système orthohexagonal).

facilement l'angle de réflexion sélective θ de la famille de plans réticulaires ayant produit chaque anneau. *En appliquant la relation de Bragg*, on calcule l'espacement d correspondant à ces plans. Cette détermination repose sur l'hypothèse que ce sont de très petites unités cristallines qui produisent les anneaux de diffraction et *qu'il est encore permis d'appliquer à de très petits cristaux le formule de Bragg établie pour un cristal parfait et bien développé.*

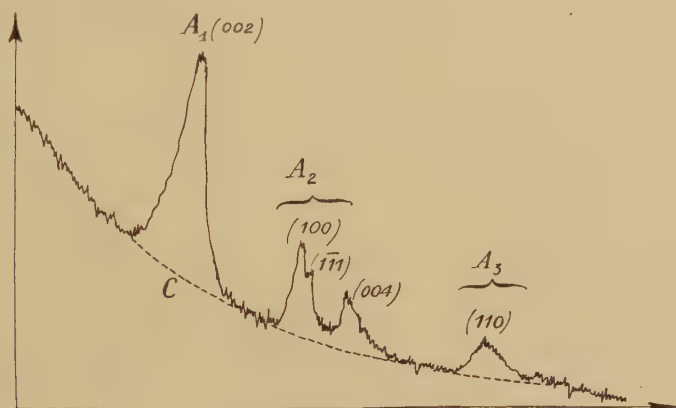


FIG. 9
Courbe de noircissement (I)

Largeur des anneaux. — Sur la courbe de noircissement, sont portées en ordonnées des quantités proportionnelles à l'opacité des diagrammes. Au phénomène de diffraction régulier, se superpose une diffusion parasite qui se manifeste par un noircissement général et que l'on peut traduire, sur la courbe d'enregistrement par la ligne c (fig. 9). Par soustraction graphique, on peut déduire (fig. 10), une seconde courbe, qui ne concerne plus que les raies de diffraction. La largeur L de ces raies a été, dans chaque cas, mesurée sur cette courbe, pour une ordonnée égale à la moitié de l'intensité maxima diffractée. Nous avons vérifié, à plusieurs reprises, que la largeur L , mesurée dans ces conditions, était obtenue avec une bonne fidélité, en répétant la mesure sur des courbes provenant de clichés différents, ou de plusieurs opérations graphiques successives.

C'est pour l'anneau $A_1(002)$, le plus intense, que la mesure de L est effectuée avec la plus grande précision. La précision est moindre pour le second anneau A_2 , formé des raies (100) , (004) $(1\bar{1}1)$, qui,

s'élargissant dans le cas des carbones « amorphes » bruts, ou chauffés à des températures peu élevées, peuvent empiéter les uns sur les autres et même se confondre en une seule bande A_2 , observée par Debye et Scherrer.

Dans les tableaux suivants, nous avons réuni les angles de diffraction θ déduits des maxima observés, les espacements d correspon-

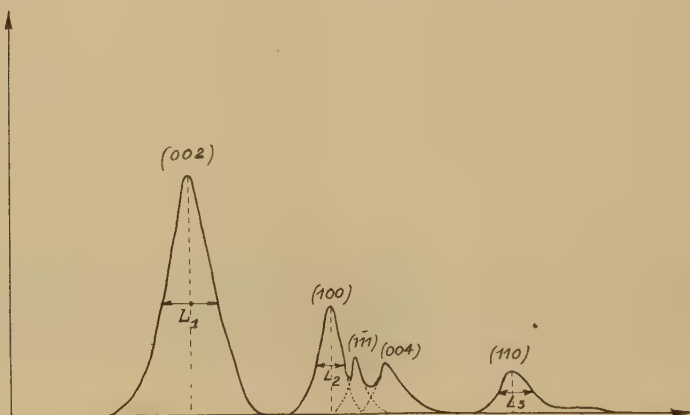


FIG. 10
Courbe de noircissement (II)

dants et les largeurs L_1 et L_2 en millimètres, des raies (002) et (100).

Nous ne donnons pas la largeur de la bande A_3 (110) dont l'estimation est par trop incertaine.

Résultats obtenus

Charbon de sucre (23). — Les diagrammes obtenus pour la série des charbons de sucre sont tous à première vue identiques entre eux (voir pl. I). Seules les courbes de noircissement permettent de noter une légère variation dans la position des maxima des raies de diffraction et dans leur largeur. Jusqu'au carbone chauffé à 1.600° , cette largeur reste approximativement la même. Elle commence à décroître avec le carbone chauffé à 1.800° et continue à diminuer jusqu'au carbone chauffé au four à arc.

La raie (004) se détache nettement pour le C. S. 1.800 . La raie

(110) est toujours apparente. Mais dans aucun cliché (111) ne se distingue de façon évidente de (100).

Sur les courbes des enregistrements, les maxima d'intensité du rayonnement diffracté sont d'autant plus accentués et faciles à repérer, que les carbones ont subi une chauffe à une température plus élevée. Ils correspondent aux angles θ et aux espacements d contenus dans le tableau (II). Dans ce tableau nous avons fait figurer les résultats correspondants obtenus, dans les mêmes conditions, avec le graphite de Madagascar pulvérisé et passant au tamis n° 350.

TABLEAU II

	θ_1	$d_{(002)}$	θ_2	$d_{(100)}$	θ_3	$d_{(110)}$
Graphite naturel	13°7'	3,39 Å	21°4'	2,14 Å	38°12'	1,24 Å
Charbons de sucre	A_1		A_2		A_3	
1.000°	11°27'	3,87	21°32'	2,09	39°21'	1,21
1.200°	11°27'	3,87	21°32'	2,09	39°21'	1,21
1.400°	11°42'	3,79	21°32'	2,09	39°21'	1,21
1.600° (D)	12°08'	3,65	21°32'	2,09	39°21'	1,21
1.600° (Pr)	12°08'	3,65	21°32'	2,09	39°21'	1,21
1.800°	12°15'	3,61	21°25'	2,10	38°37'	1,23
2.000° (D)	12°46'	3,48	21°25'	2,10	38°37'	1,23
2.000° (Pr)	12°46'	3,48	21°25'	2,10	38°37'	1,23
2.600° (four à arc) ...	12°46'	3,48	21°25'	2,10	38°37'	1,23

Les largeurs L_1 et L_2 des deux bandes correspondant aux raies (002) et (100) du graphite, sont données dans le tableau III.

TABLEAU III

	L_1 (mm)	L_2 (mm)
C. S. 1.000°	6,0	5,0
1.200°	—	—
1.400°	—	—
1.600° (D)	—	—
1.600° (Pr)	—	—
1.800°	5,0	4,0
2.000° (D)	4,0	3,5
2.000° (Pr)	—	—
2.600° (arc)	3,5	3,0

Comme on peut le voir, les diagrammes des carbones 1.600° et 2.000° ayant subi des chauffes progressives, sont identiques aux diagrammes des mêmes carbones ayant subi des chauffes directes.

Charbon de bois. — La série des charbons de bois chauffés présente le même aspect général que la série des charbons de sucre : mêmes raies très élargies, et qui ne commencent à s'affiner péniblement, pour ainsi dire, qu'à partir du carbone chauffé à 1.800° . Sur les courbes de noircissement, les maxima sont encore moins accentués que dans le cas des charbons de sucre.

(004) se distingue difficilement de (100).

(111) n'est jamais nettement apparent.

(110) est toujours présent mais très peu intense (tableau IV).

Noir de naphtalène. — Les noirs de naphtalène ayant subi les traitements thermiques divers, permettent d'obtenir, au contraire des deux cas précédents, de très beaux diagrammes. Ceux-ci sont en effet très vite constitués (dès 1.200°) par des raies qui paraissent relativement fines (voir pl. II).

La raie (004) se distingue dès 1.200° . Pour le carbone 1.600° , nous sommes déjà en présence de 7 raies :

(002).....	très intense
(100).....	forte
(004).....	—
(110).....	nette

de plus, très proche de (110), une première raie très faible (006), puis une seconde, correspondant à (200).

La présence de la raie (111) est indiscutable : Elle produit toujours, par suite de son élargissement, un dégradé très net à côté de la raie (100), dégradé dirigé vers l'extérieur (voir pl. II).

Si l'on compare cette apparence à l'aspect du groupe (100) et (111) sur un cliché de graphite colloïdal ou de graphite Acheson broyé (pl. III), on peut constater que le dégradé se produit en sens inverse : vers l'intérieur. (111) est alors plus intense que (100) ; c'est également ce qui a lieu dans le cas du graphite naturel de Madagascar.

Noirs de méthane. — La série des noirs de méthane, de même que la série des noirs de naphtaline, conduit à de très beaux diagrammes.

L'interférence (004) se devine pour le carbone chauffé à 1.200° et s'accroît petit à petit pour devenir très nette dans le cas du carbone chauffé au four à arc.

De même (110), très faible, mais décelable sur l'enregistrement du microphotomètre pour le noir de méthane brut, devient de plus en plus intense quand la température du traitement thermique s'élève.

(006) n'apparaît, très faible, que pour le carbone 1.800°.

(200) ne se montre jamais.

Il est impossible de distinguer nettement (111) de (100). Cependant, à partir de 1.800°, le dégradé signalé se produit, et dans le même sens que pour les noirs de naphthaline.

Noirs d'acétylène. — Le diagramme présenté par le noir d'acétylène brut, lui-même, pourrait être déjà rapproché, par exemple, du diagramme de noir de naphthaline ayant subi une chauffe à 1.400°.

Tous les diagrammes de la série restent, à peu de chose près, identiques entre eux, après les divers traitements thermiques que les carbones correspondants ont subis (voir pl. III). Les angles θ et les espacements d , de même que la largeur des raies, ne varient pas d'une façon sensible, si ce n'est, très légèrement, pour le carbone ayant été chauffé au four à arc. De même que pour les noirs de naphthaline et de méthane chauffés, on peut observer un dégradé très net à côté de la raie (100).

TABLEAU IV

Temp. de chauffe	(00,2)			(10,0)			(11,0)	
	θ	d (Å)	I_{11} (mm)	θ	d (Å)	I_{12} (mm)	θ	d (Å)
<i>Noir de méthane</i>								
C. Brut	12°8'	3,65	5,0	21°25'	2,10	5,0	39°21'	1,21
1.000°	—	—	5,0	—	—	5,0	—	—
1.200°	—	—	5,0	—	—	5,0	—	—
1.400°	—	—	4,0	—	—	5,0	—	—
1.600° D	12°42'	3,50	3,0	—	—	6,0	—	—
1.600° Pr	—	—	3,0	—	—	3,8	38°37'	1,23
1.800°	—	—	2,8	21°15'	2,12	3,8	—	—
2.000° D	12°44'	3,49	2,5	—	—	3,5	—	—
2.000° Pr	—	—	—	—	—	3,5	—	—
2.600° Arc	—	—	2,5	21°25'	2,10	2,5	—	—
<i>Noir de naphthaline</i>								
C. Brut	12°8'	3,65	6,0	21°32'	2,09	5,0	39°21'	1,21
1.000°	12°15'	3,61	4,0	—	—	4,0	—	—
1.200°	12°42'	3,60	3,5	—	—	3,5	—	—
1.400°	12°44'	3,49	3,0	21°15'	2,12	3,0	38°37'	1,23
1.600° D	12°46'	3,48	2,7	—	—	3,0	38°12'	1,24
1.600° Pr	12°46'	3,48	—	—	—	2,8	38°37'	1,23
1.800°	12°46'	3,48	2,5	—	—	2,8	38°12'	1,24
2.000° D	12°53'	3,45	2,0	—	—	2,5	—	—
2.000° Pr	12°53'	3,45	—	—	—	—	—	—
2.600° Arc	12°53'	3,45	2,0	21°25'	2,10	2,2	38°37'	1,23

Temp. de chauffe	(00,2)			(10,0)			(11,0)	
	θ	d (Å)	L_1 (mm)	θ	d (Å)	L_2 (mm)	θ	d (Å)
<i>Noir d'acétylène</i>								
C. Brut	12°42'	3,50	3,0	21°25'	2,10	3,0	38°37'	1,23
1.000°	12°44'	3,49	3,0	—	—	—	—	—
1.200°	—	—	3,0	—	—	—	—	—
1.400°	—	—	2,9	—	—	—	—	—
1.600° D	—	—	3,0	—	—	—	—	—
1.600° Pr	—	—	3,0	—	—	—	—	—
1.800°	—	—	2,8	21°15'	2,12	—	38°12'	1,24
2.000° D	—	—	3,0	21°25'	2,10	—	38°37'	1,23
2.000° Pr	—	—	3,0	—	—	—	—	—
2.600° Arc	—	—	2,6	—	—	2,8	—	—
<i>Charbon de bois</i>								
1.200°	11°27'	3,87	6,0	21°32'	2,09	4,0	—	—
1.400°	11°42'	3,79	5,5	—	—	4,0	—	—
1.600°	—	—	5,5	21°25'	2,10	4,0	—	—
1.800°	12°8'	3,65	4,5	—	—	3,5	38°37'	1,23
2.000°	12°42'	3,50	3,8	—	—	3,0	—	—
<i>Peranthracite Tonkin n° 3</i>								
C. Brut	12°22'	3,59	5,0	21°08'	2,12	5,8	—	—
1.200°	12°42'	3,50	3,5	—	—	4,0	—	—
1.400°	—	—	3,5	—	—	4,0	—	—
1.600°	12°46'	3,48	3,2	—	—	3,8	—	—
1.800°	—	—	3,0	—	—	3,5	38°12'	1,24
2.000°	—	—	2,8	—	—	3,2	—	—
<i>Peranthracite américain</i>								
C. Brut	12°08'	3,63	5,0	21°05'	2,12	7,0	38°37'	1,23
1.200°	12°42'	3,50	3,5	—	—	4,0	—	—
1.400°	—	—	—	—	—	—	—	—
1.600°	12°44'	3,49	3,0	—	—	3,5	—	—
1.800°	12°46'	3,48	3,0	21°15'	—	3,0	—	—
2.000°	—	—	2,5	—	—	2,5	—	—
<i>Anthracite vrai : belge (Bonnefoy)</i>								
C. Brut	12°08'	3,63	5,0	21°15'	2,12	14,0	—	—
1.200°	12°15'	3,61	5,0	—	—	—	38°37'	1,23
1.400°	12°25'	3,58	4,5	21°15'	2,12	5,0	38°12'	1,24
1.600°	12°42'	3,50	4,0	21°25'	2,10	3,8	38°37'	1,23
1.800°	—	—	3,5	—	—	3,5	—	—
2.000°	12°46'	3,48	3,0	21°15'	2,12	3,0	—	—

Peranthracites et anthracites vrais. — La série des sept peranthracites et des trois anthracites vrais qui nous avaient été confiés par M. le Pr Lebeau, nous a donné des diagrammes de rayons X comparables à ceux des divers carbones précédents (24).

Si nous rangeons les peranthracites, par ordre de valeurs croissantes, quant aux volumes gazeux dégagés à la pyrogénéation, les premiers termes de la série (Arèches, Bourg-d'Oisans), présentent alors un diagramme nettement plus cristallin que celui des charbons de sucre chauffés à haute température.

Dans le cas du peranthracite « d'Arèches », du « Bourg-d'Oisans », du « Tonkin n° 3 », dont les volumes gazeux sont inférieurs à 90 m³ à la tonne, les raies (004) apparaissent nettement sur les clichés. Pour les autres peranthracites, elles se devinent sur les courbes de noircissement. Elles sont trop faibles pour être distinguées dans le cas des anthracites vrais.

Les courbes du microphotomètre laissent pointer, pour le charbon d'Arèches et surtout pour le Tonkin n° 3, de légers maxima, situés à côté de (100) et correspondant à la raie ($\bar{1}\bar{1}\bar{1}$) du graphite.

TABLEAU V

Peranthracites et anthracites vrais

<i>Peranthracites</i>	V mm ³ tonne	A ₁		A ₂		A ₃	
		θ	$d_{(102)}$	θ	$d_{(100)}$	θ	$d_{(110)}$
Arèches.....	21,7	12°29'	3,56	21°08'	2,13	38°37'	1,23
Bourg d'Oisans (1930).	50,22	12°18'	3,61	—	—	—	—
Tonkin n° 3.....	85,14	12°22'	3,59	—	—	—	—
— n° 4.....	90,4	12°08'	3,63	—	—	—	—
— n° 2.....	99,48	—	—	—	—	—	—
— n° 1.....	121,10	—	—	21°15'	2,12	—	—
Américain.....	147,5	—	—	—	—	—	—
<i>Anthracites vrais</i>							
Pays de Galles.....	296,1	12°08'	3,63	21°15'	2,12	—	—
Belge.....	335	—	—	—	—	—	—
Meisseix.....	354	—	—	—	—	—	—

Les raies correspondant à la notation (110) ne peuvent jamais être distinguées sur les diagrammes des anthracites vrais. Au contraire, elles apparaissent nettement dans la série des peranthracites, dès le peranthracite américain ($v = 147,6$ m³/tonne). Leur intensité ne fait que croître, quand on se rapproche des premiers termes de la série (Arèches $v = 21,7$ m³/tonne).

Les espacements d relatifs à la bande A₁ (002) décroissent très

légèrement si l'on passe de « l'Arèches » à « l'Américain » ; l'intervalle d de A_2 reste au contraire sensiblement constant. Les mesures relatives à A_3 ne peuvent être données avec une approximation acceptable que dans le cas des premiers termes, où les maxima correspondants sont suffisamment accentués (tableau V).

Nous avons mentionné dans un tableau à part (tableau VI) les largeurs des raies de diffraction, en les rapprochant des volumes gazeux dégagés à la pyrogénéation. On peut remarquer que, si la largeur de A_1 reste approximativement invariable, exception faite du premier terme, l'anneau A_2 au contraire va en s'élargissant rapidement, jusqu'à devenir assez flou pour les derniers termes de la série des peranthracites ; la mesure de L_2 devient alors de plus en plus imprécise. L'observation précédente, relative à la variation de la largeur de A_2 , en fonction du volume gazeux dégagé à la pyrogénéation, sera interprété ultérieurement.

TABLEAU VI

<i>Peranthracites</i>	V m ³ /tonne	$L_1(mm)$	$L_2(mm)$
Arèches	21,7	4,5	4,0
Bourg d'Oisans (1930)	50,22	5,0	5,0
Tonkin n° 3	85,14	—	5,8
— n° 4	90,4	—	6,0
— n° 2	99,4	—	—
— n° 1	121,1	—	6,6
Américain	147,6	—	7
<i>Anthracites vrais</i>			
Pays de Galles	296,1	5	13
Belge (Bonneyoy)	335	—	14
Meisseix (Saint-Philippe)	354	—	—

Anthracites chauffés. — Deux des peranthracites précédents (Tonkin n° 3 $v = 85,14$ m³/tonne et Américain 147,5 m³/tonne) et un anthracite vrai (belge Bonneyoy 335 m³/tonne), ont subi, au four à induction la série des chauffes décrites.

Pour le peranthracite du Tonkin, la raie (111), déjà très faiblement visible sur le diagramme du charbon brut, ne fait que s'accroître à partir de 1.400°. Les raies deviennent relativement fines à partir de 1.600°. De même dans le cas du peranthracite américain, la raie (111) devient nette dès 1.400°. Elle est d'ailleurs toujours moins intense que sa voisine (100).

L'anthracite vrai étudié donne de très beaux diagrammes exempts de raies dues aux cendres. A 1.200° (004) se distingue de (100) et (110) apparaît. Ces raies augmentent petit à petit d'intensité jusqu'au carbone 2.000° pour lequel les quatre raies (002) (100) (004) et (110) sont devenues très nettes. (111) ne se distingue jamais clairement. Toutes ces raies ont une largeur notablement supérieure à celle des raies correspondantes pour les deux peranthracites précédents (tableau IV).

Graphites divers. — Les diagrammes de rayons X que nous venons d'étudier peuvent être comparés à ceux qui étaient obtenus, dans les mêmes conditions, avec des « graphites » de diverses origines. Ces diagrammes présentaient en général de dix à douze raies fines. Les angles θ et les espacements d des trois raies importantes (002) (100) et (110) sont les suivantes :

	(002)		(100)		(110)	
	θ	d (Å)	θ	d (Å)	θ	d (Å)
Graphite de Madagascar ⁽¹⁾ (Paillettes)	$13^{\circ}7'$	3,39	$21^{\circ}4'$	2,14	$38^{\circ}12'$	1,24
Graphite de Madagascar (compact)	$13^{\circ}4'$	3,40	$21^{\circ}4'$	2,14	$38^{\circ}12'$	1,24
Graphite extrait d'une fonte ⁽²⁾	$13^{\circ}4'$	3,40	$21^{\circ}8'$	2,13	$38^{\circ}26'$	1,239
Graphite Acheson (n° 1340)	$13^{\circ}9'$	3,39	$21^{\circ}4'$	2,14	$38^{\circ}12'$	1,24
Graphite colloïdal « Aqua- dag »	$13^{\circ}7'$	3,39	$21^{\circ}4'$	2,14	$38^{\circ}12'$	1,24
Graphite prov. de l'extrém. des électrodes d'un four à arc	$13^{\circ}7'$	3,39	$21^{\circ}4'$	2,14	$38^{\circ}12'$	1,24

Sur tous les diagrammes, l'interférence (111) est nettement séparée de (100) et toujours *plus intense*.

Graphites foisonnants. — Un échantillon de graphite en paillettes de Madagascar, déposé au fond d'un vase cylindrique de porcelaine, humecté d'acide nitrique et chauffé à l'aide d'un petit bec Bunsen, a présenté d'une façon remarquable le phénomène du foisonnement. Ce graphite recueilli et pressé à la presse hydraulique en de petits comprimés fut à nouveau soumis à la réaction de Luzi (chap. VI, 5). Ces opérations successives furent répétées cinq fois. Le diagramme de poudre de ce carbone foisonné était identique à celui du graphite

⁽¹⁾ Ces graphites nous ont été gracieusement fournis par la Société française de Madagascar.

⁽²⁾ Kei Iokibé (25) a étudié dès 1920 la structure cristalline des graphites de fonte.

initial : le phénomène du foisonnement n'altère donc pas, pour un graphite de Madagascar en paillettes, les dimensions de la maille élémentaire (en particulier l'écartement $d_{(002)}$ des plans d'hexagone).

D'autre part, le graphite compact de Madagascar, dont le diagramme de rayons X est très sensiblement identique au précédent, n'était pas foisonnant. Ainsi, pour ces graphites, la qualité d'être foisonnant ou non, n'intéresse pas la maille cristalline.

Interprétation des résultats obtenus

Un fait important observé sur les diagrammes de rayons X et sur les courbes de noircissement correspondantes est le suivant : *Pour une même série de carbones ayant subi des traitements thermiques échelonnés entre 1.000° et 2.000°, il n'y a aucune discontinuité dans l'allure des diagrammes :*

Ceux-ci se transforment d'une façon pour ainsi dire continue, leur métamorphose étant plus ou moins rapide, mais aucune raie nouvelle n'apparaît, brutalement intense : d'une bande floue se détachent une ou plusieurs raies qui vont petit à petit en s'affinant. On peut remarquer ici que, s'il était assez audacieux, comme l'ont fait Debye et Scherrer, d'identifier un diagramme très estompé de carbone « amorphe » à un diagramme de « graphite », il devient plus facile d'en rapprocher le diagramme du même carbone chauffé à 2.000°. Or ce diagramme est le dernier élément d'une série dont les termes se sont déduits les uns des autres d'une façon continue. On peut donc rapprocher du graphite le premier terme de la série. D'ailleurs les diagrammes de carbones chauffés au four à arc diffèrent en général très peu des diagrammes correspondant aux carbones chauffés à 2.000° et même à 1.800°.

Les anneaux de diffraction nous ont présenté des largeurs qui vont en décroissant, soit dans une même série de carbones traités à des températures de plus en plus élevées, soit encore dans la gamme des anthracites étudiés :

Dans la suite de notre travail, ce fait expérimental sera interprété de la façon suivante : *Les atomes de carbone sont groupés en de petits assemblages cristallins dont la structure est du type « graphite ».* Quand la température du traitement thermique subi va en croissant, ou bien quand on passe des anthracites vrais aux peranthracites, *ces cristallites augmentent de taille*, en même temps que les dimensions de leur réseau se rapprochent de celles du graphite naturel.

Remarque. — Dans cette interprétation, l'élargissement des raies de diffraction est attribuée à la petite taille des cristallites, c'est-à-dire au *petit nombre* des éléments diffractant de chaque réseau.

Nous devons signaler qu'une autre hypothèse peut être formulée : L'élargissement des raies serait dû à la *qualité* plus ou moins défectueuse du réseau graphitique des cristallites. Les traitements thermiques ne feraient que perfectionner ces assemblages cristallins, sans que leur taille varie, et les rapprocheraient de plus en plus du « cristal parfait » de graphite.

A) *Dimension des cristallites*

Scherrer (26) qui observa le premier le phénomène de l'élargissement des raies sur diverses préparations d'or colloïdal, a donné la relation suivante entre la taille de la particule et la largeur des raies d'interférence :

$$B = 2 \left(\log \frac{2}{\pi} \right)^{\frac{1}{2}} \frac{\lambda}{\Lambda} \left(\frac{1}{\cos \theta} \right) + b$$

$$\text{ou } B = 0,94 \frac{\lambda}{\Lambda} \sec \theta + b$$

B représente la largeur de la raie à demi intensité maxima ;

λ la longueur d'onde de la radiation ;

Λ la taille de la particule supposée cubique ;

θ l'angle de diffraction ;

b une constante dépendant des conditions expérimentales (volume de l'échantillon et délimitation du pinceau de rayons X).

Cette relation, appliquée par Scherrer à l'or colloïdal, l'a été au carbone, par K. A. Hofmann, U. Hofmann et K. Hermann.

Cependant cette application peut être critiquée, car la formule de Scherrer est soumise à de nombreuses conditions qui en limitent l'emploi : par exemple, le réseau cristallin doit être cubique, les particules elle-même cubiques et toutes de même dimension.

En 1926, von Laue (27) a fait paraître un très important développement mathématique qui constitue une véritable théorie de l'élargissement des raies d'interférences. Un grand progrès est acquis sur les formules précédentes : les résultats de Laue ne se bornent plus au système cubique et peuvent ainsi être appliqués au cas du graphite. La relation est établie en supposant que les échantillons présentés à un pinceau de rayons X d'angle d'ouverture infiniment petit, sont sous forme d'un bâtonnet cylindrique et que leur matière n'est pas absorbante.

La théorie de Laue fait intervenir un nombre de mesure η qui dépend de la grosseur et de la forme des particules :

$$(1) \quad \eta_{(h, k, l)} = \frac{\lambda}{4\pi} \sqrt{\frac{\left(\frac{h}{m_1 a}\right)^2 + \left(\frac{k}{m_2 b}\right)^2 + \left(\frac{l}{m_3 c}\right)^2}{\left(\frac{h}{a}\right)^2 + \left(\frac{k}{b}\right)^2 + \left(\frac{l}{c}\right)^2}}$$

où h, k, l sont les notations de l'interférence ;

a, b, c les trois dimensions de la maille ;

$m_1 a, m_2 b, m_3 c$ les dimensions du petit cristal suivant ces trois directions ;

λ la longueur d'onde.

Ce nombre η est relié à la largeur de la raie par la seconde relation :

$$(2) \quad \eta = 0,0884 \left(B \cos \theta - \frac{1}{B} \left(\frac{\pi r}{R} \right)^2 \cos^3 \theta \right)$$

où B = la largeur de la raie ;

θ = l'angle de diffraction correspondant au maximum ;

r = le rayon du bâtonnet cylindrique exposé ;

R = le rayon de la chambre photographique.

Les relations (1) et (2) combinées permettent donc de calculer les dimensions élémentaires $m_1 a, m_2 b, m_3 c$, de l'élément diffractant en fonction de la largeur des raies.

La formule de Laue a été appliquée à l'étude du carbone, sous une forme légèrement modifiée par Else Koch Holm, et sous la forme initiale, par Hofmann et Wilm. Il faut insister ici sur le caractère absolu qu'Hofmann et Wilm ont donné aux résultats de leurs déterminations : ces auteurs considèrent les chiffres qu'ils obtiennent pour la dimension des cristallites, comme les vraies grandeurs de ces cristallites. Cependant l'application de la formule de Laue est fort délicate et se heurte, en particulier dans le cas du carbone, à la difficulté suivante : L'incertitude qui règne sur la détermination de la largeur de (100) devient de plus en plus importante, précisément quand cette raie, très élargie, se confond avec les autres raies voisines, elles-mêmes très élargies.

Malgré cette difficulté, nous avons appliqué aux carbones étudiés, la formule de Laue qui est actuellement la plus perfectionnée. Ces calculs ont été effectués, d'une part afin de comparer les résultats de nos mesures à celles effectuées par les auteurs précédents. D'autre part, l'application de la formule de Laue permet de traduire les chiffres arbitraires L donnés pour la largeur des raies d'interférence, en des

grandeurs qui, dans l'interprétation que nous avons adoptée, se rapprocheront des dimensions réelles des cristallites. Mais il faut bien souligner *que nous considérons les valeurs obtenues pour ces dimensions comme une première approximation, qui peut même être assez grossière, et non comme des grandeurs absolues*. Elles pourront toutefois, et c'est ce qui nous a semblé digne d'intérêt, donner une idée des *variations relatives* de la grosseur des cristallites, pour une même série d'échantillons. Cette allure de la croissance des cristallites sera, dans les chapitres qui suivent, comparée aux autres résultats expérimentaux.

Le tableau VII donne l'ensemble des résultats numériques obtenus. La grandeur H (en angströms) représente l'extension du cristallite dans la direction de l'axe hexagonal. La grandeur D, représente sa dimension dans une direction perpendiculaire, c'est-à-dire le développement des plans d'hexagones. H et D ont été calculés respectivement à partir des positions et des largeurs des raies (002) et (100).

Le cristallite moyen, pour un échantillon donné pourrait ainsi être contenu dans un petit cylindre de hauteur H et de diamètre D.

TABLEAU VII

Carbones Traitements thermiques	H (Å)	D (Å)
<i>Charbon de sucre</i>		
1.000°.....	10,7	15,6
1.200°.....	10,7	15,6
1.400°.....	10,7	15,6
1.600°.....	10,7	15,6
1.800°.....	13,3	18,2
2.000°.....	17,6	21,85
2.600°.....	21,3	27,5
<i>Charbon de bois</i>		
1.200°.....	10,7	17,2
1.400°.....	11,3	17,2
1.600°.....	11,3	17,2
1.800°.....	14,4	20,3
2.000°.....	18,65	24,8
<i>Noir de naphthaline</i>		
Brut	10,45	13,3
1.000°.....	16,5	17,2
1.200°.....	19,5	20,1
1.400°.....	23,3	25,3
1.600°.....	27,9	25,3
1.800°.....	31,5	28,0
2.000°.....	34,2	33,4
2.600°.....	34,2	38,9

Carbones Traitements thermiques	H (Å)	D (Å)
------------------------------------	-------	-------

Noir de méthane

Brut	12,7	13,25
1.000°	12,7	13,25
1.200°	12,7	13,25
1.400°	12,7	13,25
1.600°	19,2	17,0
1.800°	25,0	23,5
2.000°	30,2	31,0
2.600°	30,2	31,0

Noir d'acétylène

Brut	23,3	24,9
1.000°	23,3	24,9
1.200°	23,3	24,9
1.400°	—	24,9
1.600°	23,3	24,9
1.800°	—	24,9
2.000°	—	24,9
2.600°	27,7	29,3

Peranthracite (Tonkin n° 3)

1.200°	20,0	17,4
1.400°	20,0	17,4
1.600°	22,6	18,5
1.800°	24,7	24,6
2.000°	27,4	26,5

Peranthracite (Américain)

1.200°	20,6	17,8
1.400°	20,6	17,8
1.600°	26,0	21,3
1.800°	26,0	26,5
2.000°	35,8	36,0

Anthracite vrai (Belge Bonnefoy)

1.200°	12,8	13,6
1.400°	14,9	15,4
1.600°	16,65	17,8
1.800°	19,6	21,3
2.000°	25,9	29,5

Les échantillons de charbon de sucre et de charbon de bois chauffés, présentent un développement analogue. Les cristallites restent relativement petits. Il semble qu'en particulier pour le charbon de sucre, ce n'est qu'après une chauffe de deux heures à 1.800° que le grain élémentaire commence à augmenter de taille.

Au contraire les noirs de méthane ou de naphtaline, voient très rapidement s'accroître le volume de leurs cristallites. Cette croissance s'opère d'une façon régulière pour le noir de naphtaline dont le grain

atteint le développement le plus considérable ; elle ne commence qu'à partir de 1.600° dans le cas du noir de méthane dont le cristallite finit par occuper un volume également respectable.

Les cristallites des noirs d'acétylènes chauffés de 1.000° à 2.000° ne subissent aucun développement notable. Nous reviendrons souvent sur cette remarque.

Les anthracites que nous avons chauffés, ont à peu près le même développement pour des traitements thermiques inférieurs à 1.800° . Le grain du peranthracite américain 2.000° présente une taille particulièrement élevée. On peut voir que, lors de ces chauffes l'influence de la teneur en cendres du carbone initial n'est pas appréciable. Par exemple, les teneurs en cendres des trois anthracites chauffés étaient au départ :

Peranthracite du Tonkin n° 3	7,36 %
— américain	3,92 —
Anthracite belge	2,22 —

Ces chiffres n'ont aucune répercussion sur la croissance des cristallites jusqu'à 2.000° .

Anthracites bruts (tableau VIII). — Pour les échantillons d'anthracites vrais ou de peranthracites, le développement du cristallite dans la direction de l'axe *c*, c'est-à-dire le nombre de feuillets associés, reste sensiblement le même.

Au contraire, la croissance parallèlement au plan (002), c'est-à-dire l'extension superficielle du carrelage hexagonal *varie* en sens inverse du volume gazeux dégagé à la pyrogénéation.

Si nous passons des anthracites vrais aux peranthracites, nous observons ainsi une lente évolution vers le feuillet bien développé du graphite :

Les cristallites des anthracites vrais présentent déjà une structure feuilletée. Mais dans chaque feuillet, les hexagones de carbone, ou bien ne sont associés qu'en petit nombre, ou bien ne le sont que d'une façon très irrégulière.

L'organisation du feuillet se précise pour les premiers termes des peranthracites. Par exemple, la valeur *D* trouvée pour le peranthracite du Tonkin n° 1, permettrait de conclure à la présence d'environ 12 à 14 noyaux hexagonaux dans chaque feuillet. Ce chiffre augmente petit à petit, jusqu'au peranthracite d'Arèches qui comporterait une cinquantaine de noyaux.

TABLEAU VIII

*Dimensions des cristallites
des peranthracites et anthracites vrais*

Échantillons	Vol. gaz.	Rapport C/H	Cendres	H (Å)	D (Å)
<i>Peranthracites</i>					
Arèches	21,7	99,33/0,67	9,67	15,1	18,3
Bourg d'Oisans (1930)...	50,22	98,75/1,25	1,97	13,3	13,9
Tonkin n° 3	85,14	98,59/1,40	7,36	—	11,8
— n° 4	90,4	98,74/1,26	3,91	—	11,3
— n° 2	99,48	98,34/1,66	1,78	—	—
— n° 1	121,10	98,12/1,88	2,54	—	10,2
Américain	147,5	98,06/1,93	3,92	—	—
<i>Anthracites vrais</i>					
Pays de Galles (g. c. g.)...	296,1	96,72/3,28	2,38	13,3	—
Belge (Bonnefoy)	335	96,37/3,63	2,22	—	—
Meisseix	351,7	96,15/3,85	2,79	—	—

En résumé, l'interprétation des spectres de rayons X que nous avons adoptée, nous conduit à envisager de la façon suivante le squelette carbonné des divers anthracites : Tous leurs cristallites présentent une structure feuilletée analogue à celle du graphite, et un nombre sensiblement constant de feuillets accolés. Ces feuillets sont plus ou moins développés ou plus ou moins régulièrement ordonnés. L'extension et la régularité du carrelage hexagonal augmentent quand on passe des anthracites vrais aux peranthracites.

Ce modèle simple doit être confronté avec les diverses propriétés distinctives de ces carbones fossiles, propriétés que nous avons résumées au chapitre premier.

1° La pyrogénéation, opérée dans les mêmes conditions, conduit à des volumes gazeux très inégaux, suivant le degré de développement du cristallite. Sous l'action de la chaleur, et dans le vide, les feuillets cohérents et bien développés des peranthracites ne laissent échapper aucun atome de carbone lié à de l'hydrogène, ou n'en abandonnent qu'un très petit nombre. Au contraire, les carrelages hexagonaux peu ou mal développés des anthracites vrais se laissent facilement désagréger, quelques atomes de carbone étant entraînés, vers 600°, à la suite de l'hydrogène extrait pour former le méthane retrouvé dans le mélange gazeux ;

2° Il est logique d'attribuer aux atomes d'hydrogène présents dans le constituant élémentaire, les places situées en bordure des car-

relages hexagonaux, où quelques atomes de carbone leur offrent une valence non satisfaite : quand augmente la surface du feuillet, le rapport carbone-hydrogène déduit de l'analyse immédiate, s'accroît également.

Par exemple, si nous admettons les valeurs trouvées pour les dimensions du cristallite du peranthracite Tonkin n° 1, le feuillet de celui-ci est constitué par une association de 12 noyaux au moins, soit de 37 à 40 atomes de carbone. Si les atomes d'hydrogène occupent toutes les places disponibles aux bords de ce carrelage, 15 atomes d'hydrogène peuvent y figurer. Le rapport carbone-hydrogène déduit de ce modèle, est ainsi de 96,9/3,1. Il est notablement inférieur à tous les chiffres donnés par l'analyse immédiate.

Il semble, par suite des difficultés signalées, que le chiffre D sur lequel est basé le calcul précédent, est trop faible. Nous n'avions donné ce chiffre qu'à titre de comparaison. Il est possible, également, que les atomes d'hydrogène associés, ne soient pas rangés avec la belle régularité envisagée, et qu'ils soient ainsi présents en plus petit nombre.

*
* *

B) Déformation du réseau graphitique

Nous n'avons admis, pour tous les cristallites dont nous venons d'étudier les variations de taille qu'une structure *très voisine* de celle du graphite. En effet, si la similitude des spectres de diffraction est remarquable, la concordance entre les maxima des anneaux obtenus pour les carbones noirs, et les raies fines du « graphite » n'est jamais parfaite : ces éléments correspondants ne sont jamais superposables.

La déformation du réseau graphitique a été signalée par H. H. Lowry et R. M. Bozorth (15), à propos des carbones préparés par déflagration d'oxydes graphitiques. Ces auteurs ont observé que, si les plans (002) se sont éloignés de 3,39 Å à 3,6 Å, la distance qui sépare deux atomes voisins d'un hexagone a subi, au contraire une très légère contraction.

La même remarque a été faite sur divers carbones amorphes, par J. T. Randall et H. P. Rooksby (16). De même les valeurs obtenues par Krishnamurti (10) et par Hoffmann et Wilm (4), oscillent entre 3,39 et 4 Å pour l'écartement des feuillets, entre 1,42 et 1,39 Å pour le côté de l'hexagone carboné.

1° *Ecartement des plans d'hexagone.* — Si l'on se rapporte aux tableaux des pages 27, 29 et 30, on voit l'espacement $d_{(002)}$ décroître régulièrement au fur et à mesure que les carbones étudiés ont été chauffés à plus haute température.

Pour le charbon de sucre, $d_{(002)}$ passe de 3,87 (C. S. 1.000) à 3,48 Å (C. S. 2.600).

Pour le charbon de bois, de 3,87 (C. B. 1.200) à 3,50 (C. B. 2.000).

Les valeurs trouvées pour les noirs de naphthaline et de méthane, se rapprochent plus vite de celles du graphite.

$$3,65 \text{ (C. M. Brut)} \rightarrow 3,49 \text{ (C. M. 2.000)}$$

$$3,65 \text{ (C. N. Brut)} \rightarrow 3,45 \text{ (C. N. 2.000)}$$

Les cristallites des noirs d'acétylènes n'augmentent pas de taille : le réseau ne se déforme pas $d_{(002)} = 3,49 \text{ \AA}$.

Dans le cas des anthracites bruts, la variation de $d_{(002)}$ est très faible :

$$3,63 \text{ (anthracite vrai)} \rightarrow 3,56 \text{ (peranthracite d'Arèches).}$$

Pour les anthracites ayant subi des traitements thermiques, $d_{(002)}$ atteint la valeur 3,48 Å à 1.600° (peranthracite Tonkin n° 3), à 1.800° (peranthracite américain) ou à 2.000° seulement (anthracite vrai).

En résumé, la distance qui sépare deux feuillets voisins varie d'un carbone à l'autre : elle diminue en général régulièrement quand ce carbone a été porté à une température de plus en plus élevée. La valeur $d_{(002)} = 3,39 - 3,40$, trouvée pour le « graphite », n'est jamais atteinte.

2° Diamètre de l'atome de carbone noir. — L'examen des tableaux II et IV permet également de noter une variation légère des espacements $d_{(100)}$ et $d_{(110)}$, quand on passe des carbones « amorphes » bruts aux mêmes carbones chauffés à des températures de plus en plus élevées. Si l'on attribue à tous ces carbones la structure graphitique, la distance qui sépare deux carbones voisins de chaque hexagone est ainsi légèrement plus faible dans le cas des carbones « amorphes » que dans le cas des véritables graphites. Cette contraction, est très petite, mais nous l'avons retrouvée systématiquement : c'est cette légère variation systématique qui nous a paru digne d'être signalée.

Il est facile de déduire des espacements $d_{(100)}$ ou $d_{(110)}$, la grandeur du côté de l'hexagone graphitique. Si l'on considère la base du prisme $o a b c$, qui est le tiers de la maille hexagonale $o a = o b = a$ est relié à l'espacement $d_{(100)}$

par la relation $d_{(100)} = a \frac{\sqrt{3}}{2}$

D'autre part, la distance qui sépare deux atomes de carbone voisins ou, selon le sens que Bragg attache à ce terme, le diamètre de l'atome de carbone graphitique est

$$\Delta = \frac{a}{\sqrt{3}}$$

D'où l'on tire :

$$\Delta = \frac{2}{3} d_{(100)}$$

On peut de même déduire Δ de $d_{(110)}$:

$$d_{(110)} = \frac{a}{2} \rightarrow \Delta = \frac{2}{\sqrt{3}} d_{(110)}$$

Si nous appliquons ces deux relations aux valeurs $d_{(100)}$ et $d_{(110)}$ déduites des diagrammes, nous trouvons :

$d_{(100)}$ (Å)	Δ (Å)
—	—
2,09	1,39
2,10	1,40
2,12	1,41
2,13	1,42
$d_{(110)}$ —	Δ —
1,21	1,39
1,23	1,41
1,24	1,42

L'augmentation des espacements $d_{(100)}$ et $d_{(110)}$ a lieu simultanément pour le carbone chauffé à :

1.800°	—	le cas du charbon de sucre
1.600°-1.800°	—	charbon de bois
1.800°	—	noir de méthane
1.400°	—	noir de naphtaline

Aucune variation systématique n'est observée pour le noir d'acétylène. Les différences mesurées pour les peranthracites bruts ou les divers anthracites chauffés sont très faibles.

Ainsi, même dans le cas où l'on ne voudrait attribuer aux chiffres précédemment trouvés une valeur absolue, et si l'on ne considère que leurs variations relatives, nous devons reconnaître la légère contraction de l'hexagone carboné quand nous passons du graphite naturel aux carbonés « amorphes » ou chauffés à des températures peu élevées.

Remarques. — Si l'on n'envisage pas, pour l'atome de carbone la possibilité de présenter un « diamètre » inférieur à celui du carbone « graphite » (1,42 Å), on peut être amené à considérer que les hexagones postulés pour la structure graphitique des carbonés « amorphes » ne sont pas absolument plans.

Dans le cas, par exemple, où la distance Δ trouvée était de 1,39 Å, cette distance pourrait représenter le côté de l'hexagone gauche en projection horizontale. Il est facile de calculer que le plissement de l'hexagone gauche, où si l'on veut, la distance qui sépare les deux plans voisins où sont répartis les

atomes du carrelage hexagonal déformé, est d'environ $0,3 \text{ \AA}$; elle est bien inférieure au dixième de la distance moyenne séparant deux feuillets voisins.

Cet autre modèle, que l'on ne doit pas rejeter *a priori*, est rendu peu vraisemblable par le fait que, dans toutes les structures des corps organiques aromatiques récemment étudiés, il a été démontré que le noyau benzénique était absolument plan. Par exemple, Mrs. K. Lonsdale (28), a trouvé, lors de l'étude de l'hexaméthylbenzène, que la molécule était plane, l'hexagone carboné ayant d'ailleurs pour côté : $1,42 \text{ \AA}$.

Robertson (29), a de même retrouvé dans la structure de la naphthaline et de l'anthracène, deux et trois anneaux *plans* associés : Le diamètre de l'atome de carbone était alors : $1,41 \text{ \AA}$.

* * *

En résumé, nous avons étudié, dans ce chapitre, les diagrammes de poudre obtenus, dans les mêmes conditions, pour les diverses séries de carbones noirs :

Nous avons comparé, dans chaque série, les positions des maxima des anneaux d'interférence et l'élargissement de ces anneaux.

La série des diagrammes ou des enregistrements microphotométriques, pour chaque gamme de carbones chauffés, ne décèle pas, dans son allure générale, de brusque discontinuité. Si l'on admet alors que les interférences des rayons X sont produites par des cristallites dont la structure est du type « graphite », il apparaît que les dimensions du réseau de ces cristallites (déduites de l'application de la loi de Bragg) se rapprochent petit à petit des dimensions données pour la maille du graphite, *sans cependant jamais les atteindre*.

Quand les températures des traitements thermiques vont en croissant : 1° l'espacement $d_{(002)}$ décroît d'une façon très nette ; 2° le côté d'hexagone carboné, supposé plan, semble au contraire très légèrement augmenter ; 3° la taille des cristallites déduite de la largeur des bandes d'interférence par application de la formule de Laue, varie dans le même sens que la température du traitement thermique : la grosseur des cristallites de charbon de sucre, par exemple, ne s'accroît que très légèrement, jusqu'à 2.000° ; celle des grains de noir de naphthaline, au contraire, dans des proportions plus considérables.

Les cristallites des anthracites bruts, que l'étude chimique a permis de ranger en deux catégories, présentent des développements qui suivent les classifications déduites de l'étude de leur pyrogénéation. Les péranthracites, par exemple, représentent les termes les plus évolués d'une série de carbones naturels dont la structure se rapproche peu à peu de celle du graphite.

BIBLIOGRAPHIE

1. P. DEBYE et P. SCHERRER. — Interferenzen an regellos orientierten Teilchen im Roentgenlicht. *Phys. Zeits.*, **17**, 277, 1916; Über die Konstitution von Graphit und amorpher Kohle. *Ibid.*, **18**, 291, 1917.
2. G. ASAHARA. — On the nature of graphit and amorphous carbon. *Scient. pap. of the Inst. of Phys. and Chem. research.*, n° 3, vol. I, 23.
3. ELSE KOCH HOLM. — Strukturuntersuchungen des kristallinen Kohlenstoffes. *Wiss. Veroff. Siemens Konzern*, **6**, 188, 1927.
4. U. HOFMANN et D. WILM. — Roentgenographische Bestimmung von Kristallgrosse und Kristallform bei Kohlenstoff. *Zeits. f. Phys. Chem. (B)*, **18**, (6), 401, 1932.
5. E. BERL, K. ANDRESS, L. REINHARDT et W. HERBERT. — *Zeit. f. Phys. Chem. (A)*, **158**, 273, 1932.
6. WESSELOWSKY et PERTZOV. — Sur le processus de graphitisation des charbons. *Zeits. f. anorg. und allg. Chem.*, **216**, 228, 1934.
7. O. RUFF, W. OLBRICH et G. SCHMIDT. — *Zeits. f. anorg. u. allg. Chem.*, **148**, 313, 1925.
8. G. L. CLARK. — *Coll. Sym. monograph.*, **4**, 155, 1926; X. Rays and colloids.
9. P. KRISHNAMURTI. — The structures of the amorphous carbon. *Ins. Journ. of Phys. vol.*, **5** (5), 473.
10. P. KRISHNAMURTI. — X Rays diffraction in liquid Hexamethylbenzene. *Ind. Journ. of Physics.*, vol. IV (4), 449.
11. C. MAHADEVAN. — X. Rays study of vitrain and durain and their constituents. *Ind. Journ. of Phys.*, vol. IV (2), 19. Further X Rays studies of carbonaceous and bituminous materials. *Ibid.*, vol. IV (4), 457.
12. B. E. WARREN. — X. Rays diffraction study of carbon black. *Journ. of Phys. Chem.*, sept. 1934, 551.
13. F. WEVER. — *Mitt. a. d. kw. Inst. für Eisenforschung*, **4**, 81, 1922.
14. P. POCH. — Estudios acerca del carbono. *Anales soc. espan. Fis. Quim.*, **21**, 291, 1923.
15. H. H. LOWRY et H. M. BOZORTH. — The absorption of gases by graphitic carbon; II X Rays investigations of the absorbents. *Journ. of Phys. Chem.*, **32**, 1524, 1928.
16. J. T. RANDALL et H. P. ROOKSBY. — Polish on metal. *Nature*, fév. 1932, 280.
17. B. ILIN et J. SIMANOV. — I. *Zeits. f. Phys.*, **66** (9 et 10), 613, 1930; II. *Ibid.*, **70** (7 et 8), 559, 1931.
18. STERLING, B. HENDRICKS. — Die Glanzkohle, a different form of carbon. *Zeits. f. Kristal (A)*, **83** (5, 6), 503, 1932.
19. CH. MONGAN. — Elektronenbeugung an amorphen Kohlenstoff. *Helvetic. Phys. Acta*, vol. 5 (V), 341, 1932.
20. W. TRENDELENBOURG. — Zur Struktur des Kohlenstoffes. Untersuchungen mittels Elektronenbeugung. *Zeit. f. techn. Phys. N.*, **11**, 489, 1933.
21. R. O. JENKINS. — Recherches à l'aide de diffraction d'électrons sur des surfaces de graphite et de carbone. *Phil. mag.* (7), 457, 1934.
22. G. I. FINCH, A. G. QUARREL et H. WILMAN. — Electron diffraction and surface structure. *Trans. Farad. Soc.*, n° 172, vol. 31 (9), 1051.
23. P. CORRIEZ. — Diagrammes de rayons X du charbon de sucre ayant subi divers traitements thermiques. *C. R.*, **201**, 1189, 1935.
24. P. CORRIEZ. — Diagrammes de rayons X de divers peranthracites et anthracites vrais. *C. R.*, **199**, 410, 1934.

25. KEI IOKIBE. — On the cristalline nature of graphite and temper-carbon obtained from cast iron. *Sc. Rep. of Tohoku. Imp. univ.*, 1920, 279.
 26. P. SCHERRER. — Cf. *Zsigm. Kolloidchem.*, 4^e éd.
 27. M. VON LAUE. — Lorentz-Faktor und Intensitätsverteilung in Debye-Scherrer-Ringen. *Zeits f. Krist.*, **64**, 115, 1926.
 28. K. LONSDALE. — The structure of the Benzène ring in $C_6 (CH_3)_6$. *Proc. Roy. soc. Lond. (A)*, **25**, 494, 1929.
 29. ROBERTSON. — *Proc. Roy. Soc. Lond. (A)*, **140**, 79, 1933 ; **142**, 674, 1933.
-

CHAPITRE III

REMARQUES SUR LA DENSITÉ DES CARBONES NOIRS

Les interprétations des diagrammes de rayons X contenues dans le chapitre précédent, et qui ont trait à la structure de diverses variétés de carbones noirs, pourraient être soumises à une première vérification, s'il était possible de déterminer directement leur densité absolue. On peut, en effet, si l'on admet pour tous ces corps, la structure graphitique, déduire des dimensions du réseau calculées à partir des diagrammes, la densité des cristallites élémentaires.

Malheureusement, nous verrons combien la détermination directe de *la densité absolue* de ces carbones rencontre de difficultés, et qu'elle est, à part le cas du « graphite » nettement cristallin, par exemple du graphite naturel, généralement impossible. Les mesures de densité effectuées par de nombreux auteurs, et par nous-mêmes, ne donnent dans la grande majorité des cas, qu'une valeur *relative* de la densité, à cause de l'état de porosité extrême de ces substances. Cet état dépend de la *taille des cristallites élémentaires*, d'une part, de *leur mode d'agré-gation*, d'autre part. Nous verrons dans ce chapitre, que des déterminations de densité apparente, effectuées toujours dans les mêmes conditions, sur une même série de carbones noirs, peuvent donner quelques indications sur ces deux facteurs.

Densité du « graphite »

I. Densité déduite des diagrammes de rayons X. — Si l'on reprend, en sens inverse, le raisonnement qui a permis aux cristallographes de déterminer le nombre d'atomes contenus dans la maille du graphite (1), on arrive facilement à une détermination de la densité du cristal.

En utilisant, par exemple, les constantes du réseau trouvées par C. Mauguin, on voit que les dimensions du prisme orthorhombique $o a b c$ (fig. 11) qui est le tiers de la maille hexagonale, sont :

$$o a = o b = a = 2,46 \cdot 10^{-8} \text{ cm.}$$

$$o c = c = 6,74 \cdot 10^{-8} \text{ cm.}$$

Le volume de ce prisme est donc :

$$V = a^2 c \sin 60^\circ = 35,3 \cdot 10^{-24} \text{ cc.}$$

La maille orthorhombique, d'autre part, contient 4 atomes de carbone. Si l'on admet comme constante d'Avogadro, la valeur $0,606 \cdot 10^{24}$ la masse de ce prisme est donc :

$$4 \times \frac{12}{0,606 \cdot 10^{24}} = 79,2 \cdot 10^{-24} \text{ gr.}$$

La densité du cristal de graphite déduite de ces données est ainsi :

$$d = \frac{79,2}{35,3} = 2,24.$$

En opérant le même calcul à partir des chiffres extrêmes, trouvés pour les dimensions du réseau graphitique, par différents autres auteurs (Hassel et Mark (2), Bernal (3)), nous sommes conduits à des densités variant entre les valeurs 2,16 et 2,30. La moyenne des densités ainsi calculées est égale à 2,24.

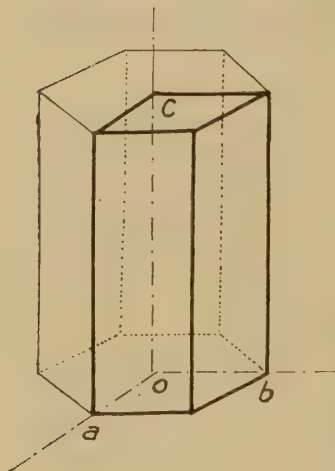


FIG. 11
Maille du cristal
de « graphite »

II. Déterminations directes de la densité du graphite.

— Les chiffres donnés autrefois pour la densité des *graphites naturels* (4) par des auteurs tels que Kenngoff (1854), Brodie (1859), Mène (1867), Lowe (1855), Ramelsberger (1873), oscillaient entre les valeurs 1,80 et 2,58.

H. Le Chatelier (5) a attaché une grande importance à ces variations de densité, pour un élément bien défini comme le carbone-graphite. Afin de vérifier que le graphite, convenablement purifié, présente toujours la même densité quand on opère dans des conditions identiques, il entreprit, en collaboration avec S. Wologdine (6), une série de recherches précises sur ce sujet. Comme les auteurs accusaient, avec raison, l'air emprisonné entre les lamelles de graphite, d'être l'une des causes des irrégularités dans les résultats obtenus, ils ont d'abord essayé d'expulser cet air grâce à un très bon vide ; *mais ils ont discuté et vite reconnu l'inutilité de ces tentatives*. H. Le Chatelier et S. Wologdine ont alors cherché à chasser l'air interstitiel en opérant au contraire une compression des graphites purifiés, dans un cylindre

d'acier. Les échantillons furent comprimés, à plusieurs reprises, sous une pression de 5.000 kilos par centimètre carré. La densité de ces éprouvettes fut déterminée par flottaison dans un mélange de bromure d'acétylène et d'éther et conduisit à des résultats remarquablement constants : Tous les graphites artificiels et naturels donnent après purification complète, une densité identique de 2,255, rapportée à l'eau à 4°.

On peut noter que cette méthode élégante a pu conduire à ce remarquable résultat, grâce à la propriété spéciale que présente le graphite de se laisser agglomérer par compression, et même, sous une forte pression, de « couler » comme un véritable métal. Cette observation avait été déjà faite par W. Spring (7) en 1881.

Une autre circonstance heureuse était la suivante : On peut se demander si, sous une pression très élevée, la distance relativement grande qui sépare, dans le réseau du graphite, les plans de deux feuillets voisins, ne subit pas une légère variation qui conduirait ensuite, pour la densité, à un résultat trop élevé.

Il n'en est rien, ainsi que l'a démontré F. Rinne (8) : Les diagrammes de rayons X effectués par cet auteur sur un graphite brut, et sur le même graphite ayant subi une compression de 7.250 atm. n'ont pas décélé de variation notable de l'espacement $d_{(002)}$. Il n'y a donc pas de déformation permanente, par compression du graphite.

Le Chatelier et Wologdine (9) ont également tenté l'application de leur méthode au cas de carbones noirs d'apparence amorphe. Mais ils se sont heurtés à la difficulté suivante : *les carbones amorphes tels que les noirs de fumée, le charbon de bois ou le charbon de sucre ne se laissent pas agglomérer par compression.* W. Spring (*loc. cit.*), avait déjà observé cette différence remarquable qui oppose ces carbones aux « graphites ». H. Le Chatelier et S. Wologdine n'ont donc pas pu, en utilisant des compressions ou des vides successifs, arriver à des résultats aussi remarquablement constants que dans le cas du graphite :

Le noir de fumée	les a conduit à la densité $d = 1,81$	
Le charbon de sucre	—	1,74
Le charbon de bois.	—	1,70

Leur conclusion, basée sur ces seules déterminations a été la suivante : « Il nous semble très vraisemblable qu'il existe une seule variété de carbone ordinaire, de densité voisine de 1,8, les densités inférieures résultant de la présence d'inclusions gazeuses. »

En 1909, G. Charpy (10), a discuté la validité de la définition du « graphite », basée uniquement sur l'obtention d'oxyde graphitique insoluble. Par exemple, « l'oxyde pyrographitique » de Berthelot, que

H. Le Chatelier rapprochait du noir de fumée, se dissout dans le mélange de Brodie employé à chaud. Cependant, en utilisant la méthode de détermination de densité de H. Le Chatelier, G. Charpy obtient pour ce carbone la densité du graphite : 2,25. Il en est de même pour le carbone extrait de l'acier par dissolution du métal dans le chlorure cuivrique. Charpy considère ainsi les déterminations de densité comme un critérium beaucoup plus sûr que la réaction de Brodie.

De son côté, W. C. Arsem (10) a donné du « graphite », la définition suivante qu'il considère comme nécessaire et suffisante : « *Le graphite est une forme allotropique du carbone ayant une densité de 2,25 à 2,26.* » Arsem a opéré de nombreuses mesures de densité sur des échantillons de graphites artificiels divers, préparés par chauffe au four électrique, de cokes, de charbons de cornue, de noirs de fumée et anthracites. Les chiffres obtenus par cet auteur, qui emploie la méthode du pycnomètre, varient de 2,09 à 2,26. Le noir de fumée chauffé à 3.000° ($d = 2,09$) ne saurait ainsi être qualifié de graphite. Une courte ébullition de la benzine, où les carbones porphyrisés étaient immergés, était suffisante selon Arsem, pour chasser tout l'air interstitiel de ces corps extrêmement poreux. *Nous verrons plus loin qu'il n'en est rien* et que l'on ne doit plus considérer la densité de ces carbones, déterminée dans ces conditions, comme une densité absolue. La cause de ce fait doit être attribuée à un phénomène important que nous avons étudié et qui avait déjà été signalé par H. E. Cude et G. A. Hulett (12) et R. M. Burns et Hulett (13). Les auteurs américains ont désigné cet effet sous le nom de « drift ». Il consiste simplement en une *pénétration extrêmement lente* des liquides utilisés pour la mesure de la densité, dans les pores des carbones examinés. Cude, Burns et Hulett ont vérifié que la vitesse du « drift », qui se traduit par une augmentation plus ou moins lente de la *densité apparente*, dépend de l'état de division des échantillons et de la nature du liquide employé pour la mesure de cette densité (en particulier de la constante capillaire et de la viscosité de ce liquide).

Il semble donc impossible, si l'on tient compte de ce phénomène, d'obtenir une valeur correcte pour la densité d'un carbone noir toujours plus ou moins poreux. En particulier les méthodes rapides utilisant la flottaison dans un mélange de deux liquides, doivent être rejetées : elles ne peuvent donner que des résultats discordants, si l'on ne prend pas la précaution, quand cela est possible, d'agglomérer le graphite par une très forte compression, et d'éliminer par ce traitement, les occlusions gazeuses qui faussent les mesures.

Ce sont cependant ces méthodes rapides qui ont été utilisées par M. Pirani et W. Fehse (14), K. Arndt et A. Pollack (15), E. Ryschkewitsch et Köstermann (16) dans leurs études sur de nombreux échantillons de graphites artificiels. Les chiffres de ces auteurs variaient ainsi entre des limites très étendues. En général, la présence d'occlusions gazeuses était reconnue comme une importante cause d'erreurs ; mais l'ébullition pendant quelques instants, de l'un des liquides utilisés pour la mesure de la densité, a été souvent considérée, à tort, comme suffisante pour éliminer l'air interstitiel et conduire ainsi à la densité vraie de ces carbones.

Nous signalerons les mesures effectuées sur divers charbons adsorbants par G. Werther (17), H. Baerwald (18), A. Titoff (19) et I. F. Homfray (20) : le chiffre 1,92, trouvé par Baerwald en 1907, pour un charbon de bois, était remarquablement élevé.

Plus récemment, B. Lamb et A. S. Coolidge (21), W. D. Harkins et D. T. Ewing (22) et A. M. Williams (23), ont discuté, au cours de leurs études sur les charbons actifs, l'interprétation que Cude et Hulett avaient donnée de leurs résultats.

Notons enfin que H. C. Howard (24), étudiant le phénomène du « drift » dans l'hélium, a donné, pour les densités du carbone black, du charbon de sucre et du graphite de Ceylan, les chiffres respectifs suivants : 2,05, 2,26 et 2,28.

Détermination de la densité relative des carbones noirs ayant subi des chauffes entre 1.000 et 2.000°

Nous avons vérifié, en utilisant les carbones qui avaient subi les traitements thermiques précédemment décrits, qu'il était impossible d'obtenir une valeur correcte et invariable de leur *densité absolue*. La cause de cet échec, si l'on veut employer la méthode de Le Chatelier et Wologdine, est *l'impossibilité d'obtenir un aggloméré de ces carbones par compression* et d'éliminer ainsi les impuretés gazeuses. Dans le cas des carbones « amorphes », nous avons vu que H. Le Chatelier et Wologdine s'étaient déjà heurté à cette difficulté :

Nous avons fait subir à tous nos échantillons de carbone une compression de cinq tonnes dans une matrice spécialement construite pour cet usage, et dont la section était de 0,5 cm².

Le charbon de sucre, même s'il a été traité 2 heures à 2.000°, même s'il a subi la chauffe au four à arc, n'a jamais montré, sous cette pression, la moindre déformation ou le moindre début d'agglomération.

Il en est de même du noir de naphthaline chauffé : C'est cependant le carbone

noir dont le spectre de rayons X se rapproche le plus de celui du graphite naturel ; c'est celui dont la grosseur des cristallites avait atteint la valeur la plus considérable.

Il en est également de même des échantillons d'anthracite étudiés, soit bruts, soit ayant subi les chauffés à 2.000°.

Ainsi, tous les carbones noirs étudiés, chauffés jusqu'à 2.000°, ou même chauffés au four à arc, carbones qui nous ont conduit à des diagrammes de rayons X qui les rapprocheraient du graphite naturel, en diffèrent nettement par l'impossibilité qu'ils présentent de se laisser agglomérer par compression.

Il est probable que la cause de ce phénomène doit être recherchée dans le très faible développement des cristallites élémentaires, en particulier dans la très faible surface présentée par les plans d'hexagones.

Ne pouvant espérer mesurer la densité *absolue* de ces carbones par la méthode de H. Le Chatelier, nous avons cherché à suivre les variations de la densité *apparente*, en déterminant cette valeur dans des conditions toujours identiques.

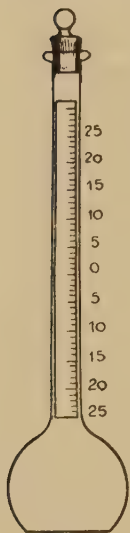


FIG. 12

Densité relative dans la benzine. — Le procédé de mesure choisi est celui du pycnomètre. Nous avons adopté la méthode de A. Damiens (21) dont le principe avait été indiqué par H. Le Chatelier et Bogitch (22) : On opère comme dans la méthode du flacon, en utilisant un pycnomètre spécial. Le corps pulvérulent pesé par double pesée (P), est introduit dans le petit ballon et recouvert d'un liquide tel que la benzine. Le liquide, à la température choisie pour la mesure, affleure à la graduation *v*. Soit V le volume du flacon à la division 0. Soient P' le poids du liquide employé et D sa densité ; la densité du solide est donc :

$$d = \frac{P}{V - \left(\frac{P'}{D} \pm v \right)}$$

(±, suivant que le niveau du liquide était au-dessous ou au-dessus du repère 0).

Les pycnomètres utilisés (fig. 12) sont de petits matras dont le col, spécialement calibré, porte une graduation telle que son volume (1/2 cc.) est divisé en 50 parties égales. Chaque division correspond ainsi à 0,01 cc. La hauteur entre deux traits séparant une division était environ de 1 mm. Nous avons opéré les lectures de volume à l'aide d'une lunette à réticule qui nous permettait d'apprécier le 1/10 de division, c'est-à-dire 0,001 cc. (Afin d'éviter les erreurs

résiduelles dues au calibrage des tubes, il est préférable d'amener toujours le niveau du liquide au voisinage du trait de repère 0.)

Pendant chaque mesure de volume, les petits flacons étaient immergés dans un bain d'eau maintenu à 20° à 1/10 de degré près.

Nous avons commencé par déterminer avec précision le volume V de chacun des flacons, jusqu'au repère 0. La densité de la benzine pure employée a été d'autre part, trouvée égale à $D = 0,8789 (\pm 0,0004)$. Les densités ont été rapportées à l'eau à 4°.

L'approximation obtenue dans les mesures peut être évaluée de la façon suivante : Pour des prises d'essai de 1 gr. environ, le carbone occupait un volume voisin de 0,5 cc. ; trois pesées à 0,0002 gr. près et une lecture de volume à 0,0001 cc. près étaient effectuées :

$$\frac{\Delta d}{d} = \frac{0,0006}{1} + \frac{0,001}{0,5} \mp \frac{1}{500} \quad \Delta d \mp \pm 0,004.$$

Essais préliminaires sur le charbon de sucre. — Nos premiers essais ont porté sur la détermination de la densité du charbon de sucre qui, avec le charbon de bois est le plus poreux des carbones mis en œuvre.

Le phénomène déjà décrit par Cude et Hulett, le « drift », se manifeste ici d'une façon importante : le tableau suivant (IX), donne les résultats obtenus avec un échantillon de charbon de sucre brut (1.000°) passant à travers des tamis de finesse plus ou moins grande. (Le carbone avait été séché par un séjour de 48 heures à l'étuve à 100°.)

TABLEAU IX

Tamis	Durée de séjour dans la benzine	Densité relative
Nos 150 à 200	1/2 heure	1,456
	18 heures	1,479
	48 —	1,482
	90 —	1,488
	180 —	1,494
Nos 250 à 300	15 minutes	1,475
	21 heures	1,493
	69 —	1,529
	100 —	1,544
	140 —	1,552
< 350	1/2 heure	1,566
	21 heures	1,600
	69 —	1,602
	100 —	1,610
	140 —	1,612

Toutes ces déterminations avaient été effectuées sans que la benzine contenant le carbone n'ait été au préalable portée à l'ébullition. Nous avons repris les mêmes opérations en faisant bouillir la benzine, et nous avons reconnu que

dans ces conditions, les résultats obtenus sont très irréguliers. Le phénomène de l'ébullition semble effectivement entraîner les petites atmosphères gazeuses qui adhèrent plus ou moins superficiellement, mais cela sans aucune règle. Plusieurs expériences effectuées sur un même échantillon tamisé à 150-200 ont donné par exemple les chiffres suivants : 1.470, 1.508, 1.478, 1.465, 1.492, 1.483. (L'ébullition de la benzine avait chaque fois duré une demi-heure : la mesure de la densité avait été effectuée une demi-heure après la fin de l'ébullition).

Méthode de mesure adoptée. — La comparaison des densités apparentes dans la benzine de tous nos carbones noirs, a été, en définitive, opérée de la façon suivante : La prise d'essai est introduite dans le petit pycnomètre et pesée par double pesée. Ce carbone est recouvert de benzine pure ; la surface externe du flacon et la partie du capillaire vide de benzine sont convenablement séchées. On agite de temps en temps, de façon à éliminer les plus grosses bulles d'air emprisonnées entre les grains de la poudre ; au bout d'une demi-heure, le dégagement de petites bulles apparentes a pratiquement cessé. A ce moment, l'on détermine la densité, en opérant la lecture du volume de benzine, le flacon étant placé dans le thermostat à 20°.

Une seconde détermination de densité est effectuée 24 heures après, puis, 48 heures après. Ces deux opérations permettent d'apprécier grossièrement la vitesse et l'intensité du « drift ».

La densité relative adoptée est le dernier chiffre obtenu après un séjour de 48 heures dans la benzine.

Le tableau suivant (X) contient les résultats trouvés.

Les mesures ont été effectuées sur des carbones pulvérisés au mortier d'agate et passant au tamis n° 350, dans le cas des charbons de sucre, de bois ou des anthracites divers. Les noirs de méthane, de naphthaline, acétylène, déjà très divisés étaient tamisés au tamis n° 200. Tous les échantillons avaient été séchés 48 heures à l'étuve à 100°.

1° Les densités relatives obtenues pour les charbons de sucre ou les charbons de bois sont les plus faibles. Les résultats sont assez irréguliers pour les charbons de sucre. Dans le cas des charbons de bois, les densités vont en décroissant quand la température du traitement thermique augmente, passent par un minimum pour le C. B. 1.600°, et recommencent à croître jusqu'au C. B. 2.000°. Les densités relatives de ces carbones chauffés à 2.000° sont toujours inférieures à celles des carbones bruts.

TABLEAU X

Densité relative dans le benzène de quelques carbones noirs

Température du traitement thermique	DENSITÉ RELATIVE		
	Après 1/2 h.	Après 24 h.	Après 48 h.
<i>Charbon de sucre</i>			
1.000° (brut)	1,560	1,595	1,605
1.200°	1,547	1,580	1,594
1.400°	1,540	1,552	1,583
1.600°	1,548	1,578	1,585
1.800°	1,537	1,548	1,550
2.000°	1,538	1,543	1,557
2.600°	1,575	1,587	1,595
<i>Charbon de bois</i>			
Brut	1,548	1,555	1,569
1.200°	1,488	1,501	1,525
1.400°	1,437	1,440	1,468
1.600°	1,425	1,431	1,448
1.800°	1,458	1,473	1,479
2.000°	1,481	1,484	1,492
<i>Noir de naphthaline</i>			
Brut	1,764	1,786	1,798
1.000°	1,792	1,794	1,804
1.200°	1,862	1,904	1,904
1.400°	1,908	1,958	1,970
1.600°	1,953	1,982	1,990
1.800°	2,017	2,048	2,048
2.000°	2,065	2,139	2,144
2.600°	2,049	2,062	2,100
<i>Noir de méthane</i>			
Brut	1,788	1,792	1,798
1.000°	1,790	1,792	1,813
1.200°	1,856	1,858	1,866
1.400°	1,730	1,825	1,858
1.600°	1,860	1,880	1,891
1.800°	1,892	1,924	1,934
2.000°	1,924	1,929	1,935
2.600°	1,952	1,968	1,980
<i>Noir d'acétylène</i>			
Brut	1,938	1,940	1,945
1.000°	1,925	1,933	1,940
1.200°	1,942	1,942	1,945
1.400°	1,938	1,943	1,943
1.600°	1,940	1,940	1,945
1.800°	1,947	1,945	1,952
2.000°	1,944	1,948	1,948
2.600°	1,957	1,963	1,965

Température du traitement thermique	DENSITÉ RELATIVE		
	Après 1/2 h.	Après 24 h.	Après 48 h.
<i>Peranthracites et anthracites vrais</i>			
<i>Peranthracites bruts</i>			
Arèches.....	1,729	1,743	1,746
Bourg d'Oisans (1930)	1,693	1,707	1,713
Tonkin n° 3	1,620	1,637	1,647
Américain	1,531	1,566	1,566
<i>Anthracites vrais bruts</i>			
Pays de Galles	1,500	1,543	1,553
Belge (Bonnefoy)	1,371	1,414	1,427
<i>Anthracite vrai : belge (Bonnefoy)</i>			
Brut	1,371	1,414	1,427
1.200°.....	1,626	1,672	1,672
1.400°.....	1,632	1,647	1,650
1.600°.....	1,680	1,706	1,706
1.800°.....	1,644	1,647	1,686
2.000°.....	1,720	1,742	1,740

2° Les densités relatives des noirs de naphthaline ou de méthane augmentent à peu près régulièrement. La densité obtenue pour le noir de naphthaline chauffé à 2.000° est la plus élevée ;

3° Le noir d'acétylène ayant subi les diverses chauffes ne présente que très faibles variations de la densité apparente ;

4° Enfin, les peranthracites ou les anthracites vrais étudiés ont des densités différentes mais qui se rangent dans l'ordre de la classification de ces combustibles basée sur les volumes gazeux dégagés à la pyrogénéation.

Tous les peranthracites avaient été traités par lavages aux acides chlorhydriques et fluorhydriques (voir p. 89). Les deux anthracites vrais n'avaient pas subi ce traitement : leurs teneurs en cendres étaient demeurées respectivement de 2,38 % (Pays de Galles Gwan cal. Guwen) et de 2,22 % (Belge). Ils ont cependant présenté une densité relative plus faible que les peranthracites étudiés.

Densités des cristallites déduites des diagrammes de rayons X

Nous devons comparer les diverses *densités relatives* mesurées précédemment, aux densités déduites des données de rayons X : en opérant à partir des espacements $d_{(002)}$ et $d_{(100)}$ les calculs mentionnés p. 48, nous obtenons les chiffres contenus dans le tableau (XI).

Ces chiffres ne peuvent être donnés qu'avec une approximation qui ne

dépasse pas $\pm 0,01$. Si l'on explicite, en effet l'expression de la densité absolue déduite des diagrammes, on trouve :

$$d = \frac{M}{V} = 4 \frac{C}{N} \times \frac{1}{a^2 c \sin 60^\circ}$$

où C est le poids atomique du carbone ;

N le nombre d'Avogrado (d'après Millikan, $N = 0,6062 \pm 0,00006 \cdot 10^{24}$)

a et c les constantes du réseau graphitique :

$$a = \frac{2}{\sqrt{3}} d_{(100)} \quad c = 2 d_{(002)}$$

$$\frac{\Delta d}{d} \leq \frac{\Delta C}{C} + \frac{\Delta N}{N} + 2 \frac{\Delta a}{a} + \frac{\Delta c}{c}.$$

Pour une même série de mesures, les erreurs relatives représentées par les deux premiers termes peuvent être négligées. Si l'on admet, d'autre part que le repérage des maxima de diffraction comporte dans les cas les plus favorables une erreur absolue $\Delta\theta = 2'$, on a :

$$\frac{\Delta c}{c} \# \frac{\Delta \sin \theta}{\sin \theta} \leq \frac{0,0006}{0,2} \rightarrow \frac{\Delta c}{c} \leq 0,003$$

$$\frac{\Delta a}{a} \leq \frac{0,0006}{0,6} \rightarrow \frac{\Delta a}{a} \leq 0,001$$

$$\frac{\Delta d}{d} \# 0,002 + 0,003 \# 0,005 \rightarrow \Delta d \# 0,01.$$

Les distances $d_{(002)}$ et $d_{(100)}$ ont été mesurées à la température ordinaire voisine de 18° . Les densités absolues ne peuvent être ainsi données que pour cette température qui ne peut être plus précisée.

Ainsi, ces densités ne présentent qu'un faible degré d'approximation ; leur seul intérêt ne réside qu'en la considération de leurs variations relatives pour une même série.

TABLEAU XI

*Densité absolue des cristallites des carbones
déduite des diagrammes de rayons X*

Charbon de sucre		1.000°	1.200°	1.400°	1.600°	1.800°	2.000°	2.600°
Densité		2,03	2,03	2,07	2,15	2,18	2,24	2,24
Charbon de bois.			1.200°	1.400°	1.600°	1.800°	2.000°	
Densité			2,02	2,07	2,05	2,13	2,22	
N. de napht. Brut	1.000°	1.200°	1.400°	1.600°	1.800°	2.000°	2.600°	
Densité	2,151	2,245	2,24	2,18	2,19	2,19	2,21	2,24
N. de méth. Brut	1.000°	1.200°	1.400°	1.600°	1.800°	2.000°	2.600°	
Densité	2,13	2,13	2,13	2,13	2,22	2,18	2,18	2,22
N. d'acét. Brut	1.000°	1.200°	1.400°	1.600°	1.800°	2.000°	2.600°	
Densité	2,22	2,22	2,22	2,22	2,22	2,22	2,22	2,22

Les densités absolues mentionnées au tableau (XI) vont en croissant légèrement depuis les carbones amorphes bruts (2,03), jusqu'aux

carbones chauffés au four à arc (2,24). Pour une même série, cet accroissement n'est d'ailleurs pas toujours régulier. Les discontinuités traduisent les déformations observées pour les réseaux des cristallites : en particulier les légères contractions des carrelages hexagonaux.

Nous avions espéré, en suivant les variations de densité apparentes d'une même série de carbones, retrouver la trace de ces discontinuités. Dans les conditions où nous avons opéré, c'est-à-dire dans la benzine, nous n'avons pas pu déceler de variations irrégulières dans la série des densités relatives.

Si l'on admet que tous ces carbones étudiés sont constitués par une association de microcristaux, ces densités relatives doivent dépendre : 1^o d'une part, de la densité absolue de chaque cristallite de l'agglomérat ; 2^o mais aussi *du nombre, des dimensions et de la disposition des pores* inclus dans ces agglomérats. Il semble, ainsi, que l'importance de ces trois derniers facteurs est prépondérante et que leur effet masque les fluctuations de la densité absolue des cristallites.

Ces trois facteurs, qui définissent la porosité sont en rapport avec la taille et la forme des cristallites : On conçoit qu'une association de cristallites de très petite taille, par exemple, puisse inclure des pores d'un très petit volume, et plus difficilement accessibles aux liquides utilisés pour la mesure de la densité, qu'un agglomérat de cristallites de taille plus élevée. On constate, en effet, qu'en général, *la densité apparente dans la benzine varie dans le même sens que la taille des cristallites déduite de l'interprétation des spectres de rayons X.*

Densités relatives du charbon de sucre déterminées dans différents liquides

Nous avons trouvé, dans le cas du charbon de sucre (1.000°), des chiffres oscillants entre 1,5 et 1,6, pour la densité relative mesurée *dans la benzine*. Or, si l'on opère *dans l'eau*, le résultat obtenu est toujours voisin de 1,8, ce qui est la valeur généralement admise comme densité de ce carbone. D'autre part, si l'on cherche à utiliser *le tétrachlorure de carbone*, de densité 1,595 à 20°, le charbon de sucre (sec, pulvérisé et passant au tamis n° 350) flotte à la surface de ce liquide, même après un mois de contact.

La densité relative varie ainsi d'une façon considérable avec la nature du liquide employé à sa détermination. Nous avons vu que

Cude et Hulett (12-13), ont noté déjà, en 1920, que le « drift », c'est-à-dire la pénétration d'un liquide dans les pores d'un charbon, dépend de la viscosité et de la constante capillaire de ce liquide. En première approximation, l'importance du « drift » qui se traduit par une aug-

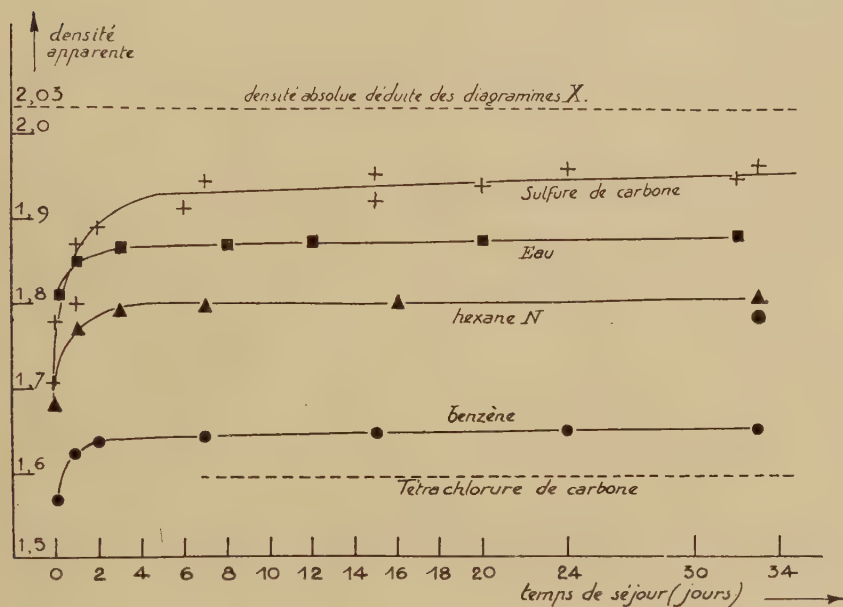


FIG. 13

Densités apparentes d'un charbon de sucre (1.000°) déterminées dans différents liquides

mentation de la densité relative, varie dans le même sens que le produit *fluidité* $\times$ *constante capillaire*. Nous avons repris, à propos du charbon de sucre, les déterminations de densité opérées au pycnomètre, dans les mêmes conditions que précédemment, mais en utilisant différents liquides ; l'augmentation lente de la densité apparente a été suivie pendant plus d'un mois. Les résultats obtenus sont contenus dans le tableau (XII) et figurent sur les courbes (13).

TABLEAU XII

*Variation en fonction du temps de séjour
de la densité d'un charbon de sucre, déterminée dans divers liquides*

	Tétrachlorure de carbone	Benzène	Hexane normal	Eau	Sulfure de carbone	
Produit : Fluidité const. capil.	2.600	4.600	5.800	7.250	9.100	
Temps de séjour	Densité	Densité	Densité	Densité	Densités	
1/2 heure	Le charbon de sucre flotte à la surface	1,574	1,685	1,812	1,704	1,778
24 heures		1,625	1,772	1,850	1,800	1,873
48 —		1,632			1,890	
3 jours			1,795	1,866		
6 —						1,915
7 —		1,643	1,800		1,947	
8 —				1,870		
12 —				1,873		
15 —		1,650			1,955	1,920
16 —			1,805			
20 —				1,872		1,942
24 —		1,652			1,960	
32 —				1,880		1,949
33 —			1,812		1,968	

Les chiffres les plus élevés ont été atteints en utilisant *le sulfure de carbone* dont le produit : fluidité $\times$ constante capillaire, présente la plus grande valeur. Après un séjour de 33 jours dans ce liquide, la densité obtenue dans l'une de nos mesures a été de 1,968. Ce chiffre se rapproche de la valeur absolue 2,03, déduite de l'interprétation des diagrammes de rayons X.

BIBLIOGRAPHIE

1. Ch. MAUGUIN. — Structure du graphite. *Bull. Soc. Franç. mineralogie*, 48, janv.-février 1926.
2. HASSEL et MARK. — *Zeits. f. Phys.*, 25, 317, 1924.
3. BERNAL. — *Proc. roy. Soc., A*, 106, 749, 1924.
4. H. MOISSAN. — *Chimie minérale*, t. II, 232.
5. H. LE CHATELIER. — *Leçons sur le carbone*, 47, A. Herman, Paris, 1908.
6. H. LE CHATELIER et S. WOŁOGDINE. — Sur la densité du graphite. *C. R.*, 146, 49, 1908.

7. W. SPRING. — Recherches sur la propriété que possèdent les corps de se souder sous l'action de la pression. *Ann. Ch. Phys.* (5), **22**, 170, 1881.
 8. F. RINNE. — Zür Frage des dauernden feinbaulichen Deformation des Graphites. *Centralblatt. f. Miner.*, 1924, 513.
 9. H. LE CHATELIER et S. WOŁOGDINE. — Sur le carbone ordinaire. *Revue de métallurgie*, **1**, 925, 1909.
 10. G. CHARPY. — Sur la formation de l'oxyde graphitique et la définition du graphite. *C. R.*, **148**, 1909.
 11. W. C. ARSEM. — Transformation of other forms of carbon into graphit. *Journ. of Ind. and Eng. Chem.*, 709, nov. 1911.
 12. H. E. CUDE et G. A. HULETT. — Some properties of charcoals. *Journ. of the Amer. Chem. Soc.*, **42**, 395, 1920.
 13. R. M. BURNS et G. A. HULETT. — Some properties of graphite. *Journ. of Amer. Chem. Soc.*, **45**, 572, 1923.
 14. M. PIRANI et W. FEHSE. — Über Herstellung und Eigenschaften von reinem graphit. *Zeit. f. Elektrochem.*, **29**, 168, 1923.
 15. K. ARNDT et A. POLLACK. — Recherches sur la graphitisation. *Zeit. f. Anorg. u. allg. Chem.*, **201** (1), 81, 1931.
 16. E. RYSCHKEWITSCH. *Graphit.*, 6, S. Hirzel, Leipzig, 1926.
 17. G. WERTHER. — Über das spec. Gewicht einiger Holzkohle. *Journ. Prakt. Chem.* (1), **61**, 21, 1853.
 18. H. BAERWALD. — Über die Adsorption vor Gasen durch Holzkohle bei tiefen Temperaturen. *Ann. d. Physik* (4), **23**, 1907.
 19. A. TITOFF. — Die Adsorption von Gasen durch Kohle. *Zeits. f. Phys. Chem.*, **74**, 129, 1910.
 20. I. F. HOMFRAY. — Die Adsorption von Gasen durch Holzkohle. *Zeits. f. Phys. Chem.*, **74**, 129, 1910.
 21. B. LAMB et A. S. COOLIDGE. — The heat of absorption of vapours on charcoal. *J. Am. Chem. soc.*, **42**, 1146, 1920.
 22. W. D. HARKINS et D. T. EWING. — A high pressure due to adsorption, and the density an volume relations of charcoal. *J. Am. Chem. soc.*, **43**, 1787, 1921.
 23. A. M. WILLIAMS. — *Proc. Roy. Soc.*, **98** A, 223, 1920.
 24. H. C. HOWARD. — A Study of the density of carbon. *Diss. Princeton university*, 1923.
 25. M. A. DAMIENS. — Recherches sur le tellure et ses dérivés halogénés. *Thèse Fac. des Sciences, Paris*, 1922.
 26. H. LE CHATELIER et BOGITCH. *Revue de Métallurgie*, 514, 1918.
-

CHAPITRE IV

CONDUCTIBILITÉ ÉLECTRIQUE

L'industrie moderne, et en particulier l'électrotechnique, appliquent depuis longtemps, les propriétés conductrices pour l'électricité, des variétés noires du carbone, sans que ces propriétés aient été étudiées d'une façon approfondie.

Les nombreuses mesures opérées, soit sur des graphites naturels ou artificiels, pris à l'état pulvérulent, soit sur quelques charbons plus ou moins « graphités », pulvérisés ou agglomérés, sont *relatives* à l'appareillage utilisé et aux conditions dans lesquelles elles ont été effectuées.

Quelques auteurs ont cherché à déterminer directement la résistivité *absolue* du graphite : ils ne sont arrivés à donner des estimations de cette grandeur que pour les directions contenues dans le plan de clivage facile (002), du plan où les atomes de carbone sont associés en un carrelage hexagonal.

Cependant, un « cristal » de graphite doit être, au point de vue de la conductibilité pour l'électricité, hautement anisotrope. D'après H. Ott (1), la conductibilité électrique du « graphite » serait cent fois plus élevée dans chaque direction du plan de clivage, que dans la direction de l'axe senaire. Cette affirmation n'est d'ailleurs pas accompagnée de confirmations expérimentales directes.

Si l'étude de la conductibilité électrique du « cristal de graphite » est restée incomplète, les résistivités *relatives* des divers carbones noirs ont été au contraire souvent mesurées. Ces études relatives étaient considérées comme suffisantes pour suivre la transformation des carbones « amorphes » en graphites, ce qui était le but principal des recherches.

*
* *

Les premiers auteurs ayant effectué des déterminations systématiques, ont cherché à utiliser des éprouvettes solides, taillées

dans des échantillons de « graphites » : Par exemple, pour divers graphites naturels, les chiffres obtenus pour la résistivité, variaient de $0,0012$ ohms/cm. (Muraoka) (2) à $0,36 \cdot 10^{-3}$ o/cm. (Königsberger) (3) ; ils atteignaient $0,15 \cdot 10^{-3}$ et $0,5 \cdot 10^{-4}$ o/cm. dans les recherches de D. E. Roberts (4). Königsberger a fait observer que la valeur obtenue dans son travail représente la résistivité du graphite *suivant une direction perpendiculaire à l'axe c*.

F. Streintz (5), en 1900, a, le premier, opéré sur des poudres de carbone, comprimées à l'aide d'une presse à main. La méthode a été ensuite reprise et perfectionnée par K. Arndt et par E. Ryschkewitz.

K. Arndt (6), à partir de 1917, publie, avec divers collaborateurs, de nombreuses recherches ayant trait aux applications industrielles des propriétés conductrices du graphite. K. Arndt, W. Fehse et F. Körner (7), ont, par exemple, vérifié, au cours de ces études, que la résistance des poudres de carbone comprimées augmente avec l'état de division : la grosseur des grains de poudre a une importance bien plus considérable que la teneur en cendres des échantillons.

K. Arndt et A. Pollack (8) font paraître en 1931, un important mémoire qui fait suite aux travaux précédents : les auteurs cherchent à dégager de l'ensemble de leurs déterminations relatives des résistances électriques, un critérium de l'état de graphitisation de divers matériaux soumis à des températures élevées (anthracites, cokes, charbons « amorphes »). D'après Arndt et Pollack, l'aptitude à la « graphitisation » de tous les échantillons, dépend des résistivités initiales et non pas de la teneur en cendres du carbone de départ.

E. Ryschkewitsch (9) a étudié, en utilisant une méthode analogue à celle de K. Arndt, la conductibilité de divers graphites pulvérulents, et comprimés sous différentes pressions. La courbe traduisant les variations de la résistivité en fonction de la pression, extrapolée pour une pression infinie, a conduit l'auteur à la valeur $0,75 \cdot 10^{-2}$ o/cm. dans tous les cas examinés. Ce chiffre, comme l'a fait remarquer W. Geiss (10) est bien supérieur aux chiffres généralement publiés. D'après W. Geiss, la résistivité du graphite serait certainement inférieure à $0,1 \cdot 10^{-3}$ o/cm.

Ryschkewitsch, à la suite de cette controverse (11), cherche à déterminer, en 1923, la résistivité absolue du graphite, sur un cristal unique. Le matériel soumis à la mesure est constitué par quelques paillettes obtenues artificiellement, par chauffe au four électrique, de bons cristaux de carborundum. Ces paillettes n'ont malheureusement que $0,004$ cm. d'épaisseur : la résistivité, qui ne pourra ainsi être donnée que *pour les directions du plan de clivage facile*, est évaluée à $0,39 \cdot 10^{-4}$ o/cm.

M. Pirani et W. Fehse (12), ont également publié les résultats de mesures de résistivité, effectuées sur des filaments de graphite pur. Ces filaments avaient été préparés par des dépôts de carbone sur un fil de cellulose déjà carbonisé. Ces dépôts étaient produits lors de la décomposition, à des températures comprises entre 1.500 et 2.000° de divers milieux carbonés liquides ou gazeux (ligroïne, tétrachlorure de carbone, etc.). Les bâtonnets obtenus avaient été purifiés, aux divers stades de leur croissance, par des chauffes à des températures élevées, et traités en dernier lieu à 3.000°. Parmi toutes les valeurs obtenues pour ces résistivités, Pirani et Fehse citent comme chiffre minimum $0,47 \cdot 10^{-4}$ Ω /cm. Les carbones ainsi préparés forment des filaments ductiles comme un fil de plomb. Quelques radiogrammes montrent un effet d'orientation très prononcé des cristallites de graphite dont ils sont formés. *Les dépôts de carbone ont eu lieu, en effet, de telle façon que les plans (002) de ces cristallites soient parallèles à l'axe du filament* : la résistivité obtenue par cette méthode correspond donc à celle du graphite suivant les directions contenues dans le plan de base (002).

Ce sont des filaments de carbone préparés suivant une méthode analogue qui ont également servi de matériaux à B. Noyes (13) et à Nishiyama (14) ; les recherches de ces auteurs étaient destinées à préciser le coefficient de température de la résistance du carbone.

Nous signalerons, pour terminer, les publications de E. Williams et C. R. Shuck (15), sur quelques carbones destinés à la fabrication de résistances granulaires pour fours électriques ; de E. Sinkinson (16), de H. Kopfers et A. Jenkers (7) sur les résistances de divers anthracites ou cokes graphités. Ces travaux de physique industrielle ont cherché à préciser, par des mesures de résistivités relatives, les phénomènes de la cokéfaction et de la graphitisation. Ils étaient tous effectués sur des échantillons de carbones pulvérisés, agglomérés ou comprimés.

Cordebas (8), en France, a également étudié de nombreux échantillons de carbone pulvérulent, et a essayé de donner, pour les variétés de cet élément, une classification basée uniquement sur ses propriétés électriques. Cordebas a conclu de son travail : « qu'il n'y a pas lieu d'associer les notions de conductibilité à celles de cristallinité ». Nous reviendrons, au cours de ce travail, sur ces conclusions qui n'étaient déjà pas admises par Holm (19) dix ans auparavant.

* *

Dans les lignes précédentes, nous avons souligné le caractère *relatif* des résultats obtenus. *En résumé*, les auteurs des différents mémoires cités se sont trouvés en présence de deux alternatives : 1^o S'ils étaient dans l'obligation d'opérer sur des matériaux pris à l'état pulvérulents, et c'était le cas le plus général, ils ne pouvaient que définir avec précision l'état de division et la pression exercée sur cette poudre emprisonnée dans un volume donné. S'ils faisaient usage d'un agglomérant, ils devaient définir cette agglomération, et les conditions de la mesure. Les chiffres obtenus ne pouvaient être que relatifs à l'appareillage et aux dispositions adoptées ; 2^o Dans les cas où ils ont eu la possibilité d'expérimenter des éprouvettes solides, soit naturelles, soit artificielles, ils n'ont pu effectuer la mesure que dans la direction privilégiée du clivage facile du graphite naturel, ou suivant les plans (002) de cristallites associés.

Méthode utilisée dans nos recherches

Nous nous sommes heurtés, quand nous avons cherché à mesurer les qualités conductrices, pour l'électricité des diverses variétés de carbones ayant subi un traitement thermique entre 1.000 et 2.000°, aux mêmes difficultés que les auteurs précédents. Nous ne pouvions nous adresser qu'à une méthode permettant la *comparaison* de ces conductibilités, sur des échantillons pris à l'état *pulvérulent*. Ces échantillons étaient de contextures très diverses : noirs de fumée, charbons de sucre ou charbons de bois. De même, les anthracites, qui sont toujours au point de vue de la conductibilité, anisotropes, et qui sont rarement homogènes, devaient être également pulvérisés dans les mêmes conditions, pour qu'une comparaison de leurs propriétés électriques devint possible. Enfin, nous devions opérer sur une très petite quantité de matière dans le cas du graphite provenant de la transformation du diamant.

La méthode simple à laquelle nous nous sommes arrêtés a été antérieurement établie en collaboration avec M. le Pr Lebeau, afin de comparer les conductibilités des diverses variétés d'anthracites (peranthracites et anthracites vrais) (20). Cette méthode a été très légèrement modifiée, et adaptée aux besoins de notre étude.

L'appareil, adopté après de nombreux essais est représenté sur la figure 14.

Il comporte un cylindre creux E en ébonite d'une hauteur de 10 cm. muni à sa partie inférieure d'un filetage qui permet de le raccorder à un socle en laiton C. Il est en outre obturé, au bas de sa partie creuse par une tige cylindrique en laiton B, qui constituera l'électrode inférieure et qui est elle-même fixée sur le bloc B, par un pas de vis. Sur ce bloc est disposée également une borne a. Une tige cylindrique en laiton A supporte un plateau de bois P auquel elle est reliée par un disque métallique D portant lui-même une borne a. La tige ayant sur toute sa longueur une graduation divisée en millimètres, peut pénétrer à

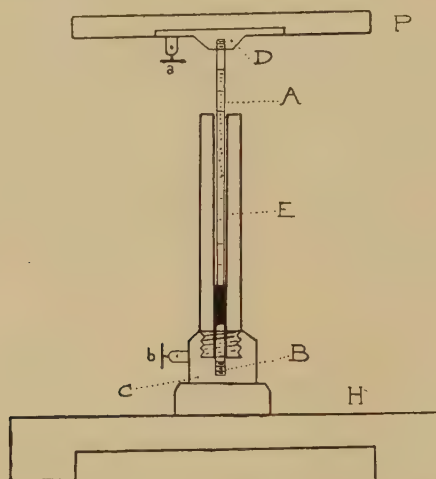


FIG. 14

l'intérieur du cylindre d'ébonite et c'est entre son extrémité et l'électrode B que sera placé et convenablement tassé, l'échantillon de carbone pulvérulent à étudier.

Marche d'une mesure. — Le carbone est tout d'abord amené à un *état de division convenable* : les échantillons cohérents (charbon de sucre, charbon de bois, anthracite), sont pulvérisés sans résidus au mortier d'agate, jusqu'à ce qu'ils passent, au tamis n° 350. Les poudres obtenues, qui ont été *séchées* à l'étuve réglée à 100° pendant 24 heures, sont ensuite introduites par petites portions dans le cylindre d'ébonite E. La préparation, et en particulier le *tassement* de la cellule pulvérulente destinée à la mesure, doivent être effectuées avec soin, et, pour une même série de carbones, dans des conditions toujours identiques. Quand le volume de poudre emprisonnée, dont on peut lire la hauteur l sur la graduation de la tige A, ne varie plus sensible-

ment, on place sur le plateau supérieur un poids P , et la cellule est intercalée entre les connexions d'un pont de Carpentier. Le tassement est continué par des chocs répétés sur le socle de l'appareil et la résistance mesurée de temps en temps : cette mesure permet de vérifier que le tassement se perfectionne, même si le dispositif est abandonné

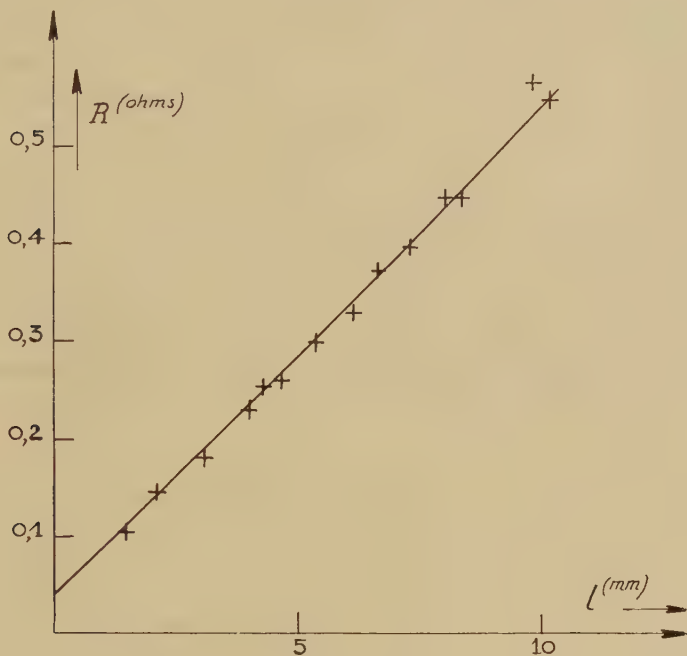


FIG. 15

à lui-même. La résistance continue en effet à décroître petit à petit jusqu'à une valeur minima R qui est finalement adoptée.

Afin d'introduire un coefficient de résistivité ρ analogue à celui qui est défini par la relation $R = \rho \frac{l}{s}$, nous avons cherché quelles étaient les conditions optima telles que, pour une section s donnée, le rapport $\frac{R}{l}$ demeurât constant.

La courbe (fig. 15) représente les résultats obtenus avec un échantillon de C. S. 2.000. Le diamètre du conducteur pulvérulent est de 0,80 cm. ($s = 0,5 \text{ cm}^2$). Le poids P supporté par le plateau était de 5 kilos.

Pour des longueurs l assez faibles, on voit que la courbe $R = f(l)$ est très sensiblement rectiligne. Les conditions définies précédemment nous ont conduit à des résultats fidèles et ont été adoptées pour les diverses séries de carbones mises en œuvre.

Résistances de contact carbone-laiton. — La résistance R , mesurée ainsi qu'il vient d'être indiqué, représente la somme de deux termes : 1^o Résistance du cylindre pulvérulent lui-même ; 2^o Résistance de contact aux électrodes. La somme de ces résistances de contact est représentée par l'ordonnée à l'origine de la droite $R = f(l)$.

Il est d'ailleurs facile de déterminer directement ces résistances de contact en intercalant, au cours des opérations de tassage de la poudre, un petit disque en laiton de même diamètre et d'épaisseur connue (1 mm.).

Pour une même hauteur du cylindre de poudre, la différence des résistances mesurées avec ou sans disque de laiton, représente sensiblement ces résistances de contact additionnelles. Dans le cas du carbone C. S. 2.000^o par exemple, cette mesure directe a donné, pour trois déterminations : 0^o043, 0^o046 et 0^o040. L'ordonnée à l'origine de la droite $R = f(l)$ a pour valeur 0^o04 ; ce qui est d'une concordance très satisfaisante.

Résistivité relative. — La résistivité relative ρ de chaque échantillon de carbone pulvérulent sera définie par la relation $R' = \rho \frac{l}{s}$; R' représente la résistance du cylindre de poudre, corrigée des résistances de contact carbone-laiton : on mesure les résistances R_1, R_2, R_3 pour des hauteurs l_1, l_2, l_3 et la résistivité est donnée par :

$$\begin{aligned} \rho &= \frac{\Delta R}{\Delta l} s = \frac{R_2 - R_1}{l_2 - l_1} s \\ &= \frac{R_3 - R_2}{l_3 - l_2} s = \dots \end{aligned}$$

Le coefficient ρ est évidemment *relatif* aux conditions de la mesure : état de division de la poudre et pression exercée sur l'électrode supérieure. ρ est exprimée en ohms-centimètres : les résistances R sont mesurées au pont de Carpentier (de 0,001 Ω à 10⁶ Ω). Les longueurs l sont lues à 1/10 mm. près sur la graduation de la tige A, à l'aide d'une lunette à réticule.

Les divergences les plus importantes dans les résultats proviennent de l'évaluation de la résistance R et du tassement de la poudre dans le cylindre.

Par exemple, un ensemble de mesures effectuées sur le charbon de sucre C. S. 2.000 a donné les chiffres

$$\rho = 0,20, 0,197, 0,198, 0,21, 0,205 \text{ } \Omega/\text{cm.}$$

(Chaque chiffre est la moyenne de 3 à 5 déterminations effectuées pour des longueurs l différentes). Ces écarts représentent au plus une erreur relative de 1/50, ce qui est, comme nous le verrons, notablement inférieur aux variations de résistivités étudiées pour une même série de carbones.

Résultats expérimentaux obtenus

Les tableaux de mesures suivants (XIII) donnent les résultats obtenus pour les charbons de sucre, les charbons de bois, de naphthaline, de méthane et d'acétylène chauffés.

TABLEAU XIII

Résistivités relatives

Températures de chauffe	RÉSISTIVITÉS RELATIVES		Eau adsorbée %
	Carbone sec	Carbone humide	
<i>Charbon de sucre chauffé</i>			
1.000° (C. S.) ...	0,525 0,540	1,15	12,8
1.200°	0,375 0,400	0,670	2,4
1.400°	0,295 0,295	0,495	1,3
1.600°	0,230 0,245	0,330	0,26
1.800°	0,220 0,210	0,260	0,23
2.000°	0,197 0,200	0,235	0,20
2.600°	0,189 0,200	0,230	0,29
<i>Charbon de bois chauffé</i>			
Brut.....	9.400	11.10 ⁸	13,6
1.200°	0,510 0,525	0,990	8,1
1.400°	0,355 0,400	0,550	3,64
1.600°	0,405 0,425	0,65	1,12
1.800°	0,400 0,415	0,635	0,65
2.000°	0,405 0,375	0,560	0,42

Températures de chauffe	RÉSISTIVITÉS RELATIVES		Eau adsorbée %
	Carbone sec	Carbone humide	
<i>Noir de naphthaline chauffé</i>			
Brut.....	0,29 0,26	0,85	1,94
1.000°	0,20 0,195	0,465	1,81
1.200°	0,12 0,10	0,30	0,17
1.400°	0,13 0,135	0,26	0,11
1.600°	0,155 0,145	0,285	0,11
1.800°	0,17 0,165	0,29	0,09
2.000°	0,17 0,18	0,275	0,10
2.600°	0,125 0,130	0,19	0,08
<i>Noir de méthane chauffé</i>			
Brut.....	0,92 0,80	17	3,0
1.000°	0,47 0,45	1,0	2,9
1.200°	0,19 0,185	0,575	0,93
1.400°	0,19 0,19	0,34	0,64
1.600°	0,21 0,22	0,31	0,57
1.800°	0,23 0,22	0,305	0,52
2.000°	0,25 0,25	0,30	0,45
2.600°	0,18 0,185	0,27	0,50
<i>Noir d'acétylène chauffé</i>			
Brut.....	0,35 0,37	0,520	0,40
1.000°	0,355 0,355	0,510	0,39
1.200°	0,355 0,365	0,520	0,37
1.400°	0,365 0,375	0,525	0,40
1.600°	0,365 0,385	0,525	0,38
1.800°	0,355 0,370	0,525	0,39
2.000°	0,350 0,365	0,500	0,37
2.600°	0,320 0,335	0,400	0,37

Températures de chauffe	RÉSISTIVITÉS RELATIVES		Eau adsorbée %
	Carbone sec	Carbone humide	
<i>Peranthracite Tonkin n° 3</i>			
Brut.....	14,4	37,2	4,5
1.200°	0,40	0,54	1,32
	0,42		
1.400°	0,28	0,375	0,48
	0,27		
1.600°	0,285	0,34	0,32
	0,27		
1.800°	0,235	0,29	0,32
	0,24		
2.000°	0,205	0,24	0,30
	0,21		

<i>Peranthracite américain</i>			
Brut.....	212,5	320	4,5
1.200°	0,33	0,535	1,25
	0,315		
1.400°	0,285	0,36	0,47
	0,29		
1.600°	0,31	0,38	0,30
	0,33		
1.800°	0,25	0,315	0,31
	0,27		
2.000°	0,17	0,22	0,29
	0,16		

<i>Anthracite vrai belge (Bonneyoy)</i>			
Brut.....	200.000		1,8
1.200°	0,44	0,54	0,60
	0,43		
1.400°	0,30	0,38	0,35
	0,32		
1.600°	0,25	0,28	0,29
	0,22		
1.800°	0,21	0,26	0,29
	0,23		
2.000°	0,20	0,24	0,27
	0,215		

<i>Anthracite vrai Meisseix (Saint-Philippe)</i>			
Brut.....	500.000		1,6
1.200°	0,41	0,455	0,42
	0,40		
1.400°	0,27	0,305	0,30
	0,275		
1.600°	0,185	0,22	0,27
	0,190		
1.800°	0,17	0,185	0,25
	0,16		
2.000°	0,15	0,175	0,26
	0,14		

Les résistivités des *charbons de sucre* chauffés (21) vont en décroissant d'une façon continue quand on passe du C. S. brut au C. S. 2.600. Cette variation semble moins rapide à partir du carbone chauffé à 1.800°.

Dans le cas du *charbon de bois* étudié, la résistivité relative va éga-

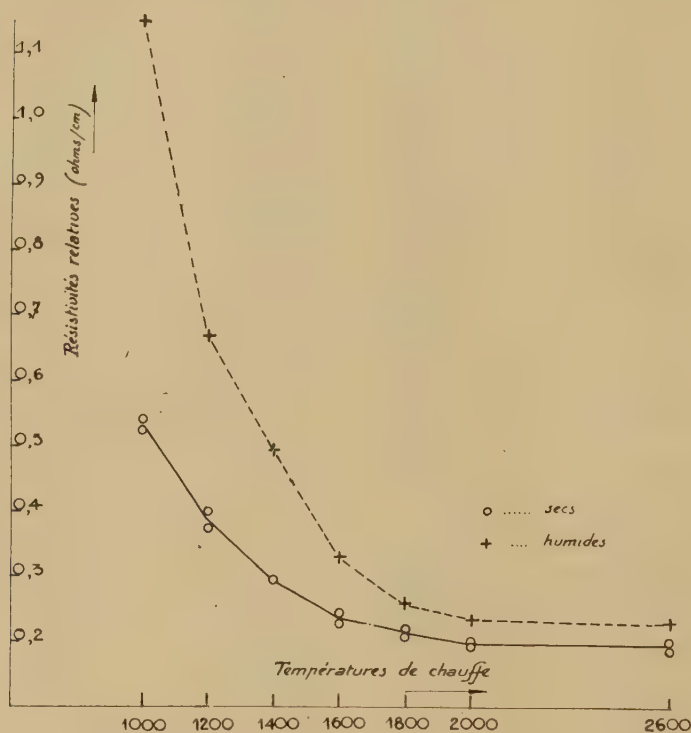


FIG. 16
I. Résistivités relatives des charbons de sucre

lement en décroissant jusqu'au carbone C. B. 1.400 puis se maintient ensuite approximativement à la valeur obtenue pour cet échantillon. Un léger accroissement de la résistivité semble cependant se manifester pour le carbone chauffé à 1.600°.

Cet effet s'accroît dans le cas des *noirs de naphthaline* et de *méthane* chauffés. Leurs résistivités relatives décroissent depuis les carbones bruts, jusqu'aux carbones ayant subi la chauffe à 1.200°, puis vont en augmentant très légèrement jusqu'aux carbones 2.000°. Les valeurs

obtenues pour les carbones chauffés au four à arc sont très sensiblement voisines de celles obtenues pour les carbones 1.200°.

Les noirs d'acétylène chauffés, présentent toujours des valeurs sensiblement constantes pour leur résistivités électriques.

En résumé, dans les conditions où nous avons opéré la comparaison

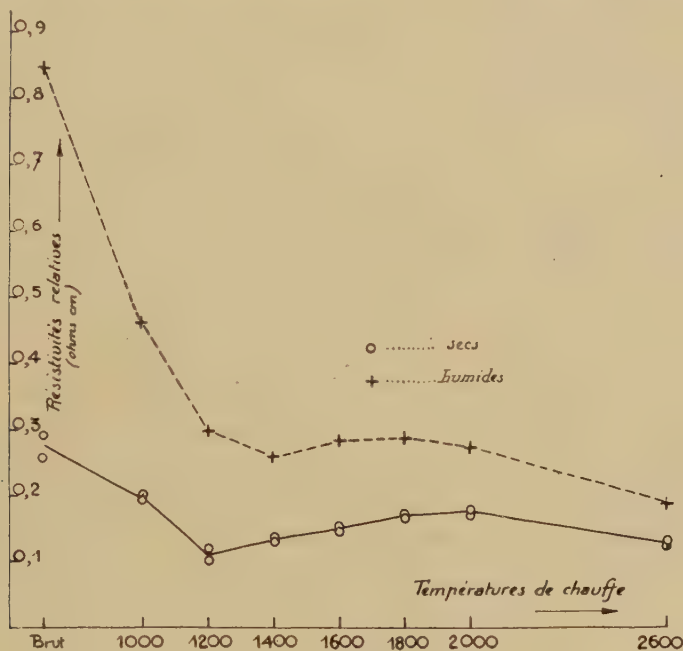


FIG. 16
II. Résistivités relatives des noirs de naphthaline

des résistivités électriques, nous n'avons pas rencontré de brusque discontinuité, pour les carbones chauffés entre 1.000° et 2.000°. Dans le cas du charbon de bois, du noir de naphthaline et du noir de méthane, la valeur de la résistivité atteint, dès les températures de chauffe de 1.200 à 1.400°, l'ordre de grandeur obtenu pour les carbones 2.000 ou les carbones chauffés au four à arc.

Mesures opérées sur des carbones humides

Les résistances électriques des carbones noirs pulvérulents varient dans des proportions notables avec l'humidité de ces échantillons.

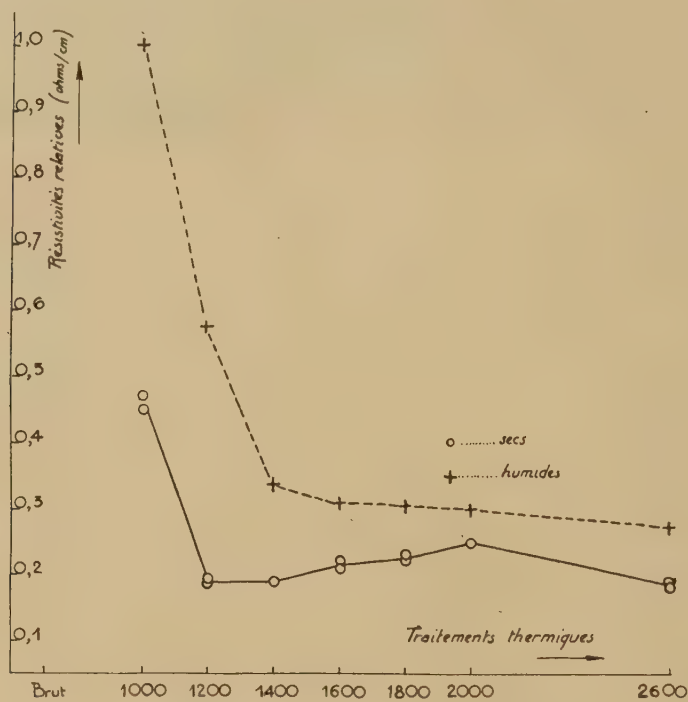


FIG. 16
III. Résistivités relatives des noirs de méthane

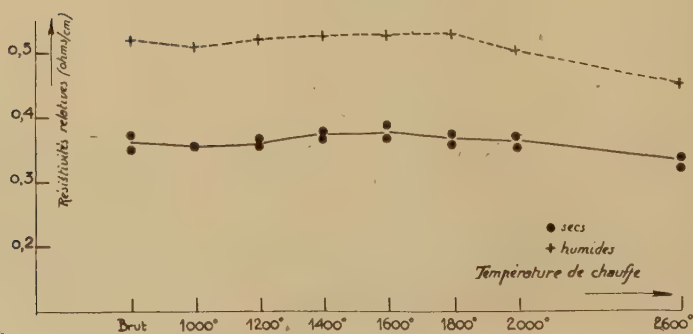


FIG. 16
IV. Résistivités relatives des noirs d'acétylène

Quelques auteurs ont déjà étudié ce phénomène : en particulier, Seth, Amand et Puri (22), en vue d'établir une méthode hygrométrique, ont mesuré l'accroissement de la résistance occasionnée par l'humidité sur des traits tracés à l'encre de chine, sur de l'ébonite ou sur du verre dépoli.

Nos déterminations ont porté sur les mêmes échantillons précédemment étudiés, mais qui avaient séjourné 48 heures sous une cloche, au-dessus de l'eau, à la température du laboratoire. Les résultats obtenus sont contenus dans le tableau précédent où nous avons mentionné l'augmentation de poids (%) provenant du séjour dans l'atmosphère humide.

Les carbones humides présentent ainsi une résistivité qui est toujours supérieure à celle des mêmes carbones secs, la différence étant d'autant plus élevée que le poids d'eau absorbée est plus considérable. L'effet de l'humidité est plus important pour les noirs de fumée que pour les carbones compacts.

Résistivités des peranthracites et anthracites vrais

1^o Essai sur une éprouvette compacte. — Les anthracites dont la contexture n'est généralement pas homogène, sont d'autre part rarement isotropes au point de vue de la conductibilité électrique. Le fait a déjà été signalé par Inostranzeff (23) et par E. Sinkinson (16). Nous avons effectué quelques mesures sur des anthracites compacts en opérant de la façon suivante :

Dans un beau morceau d'un anthracite cohérent tel que le Tonkin n^o 2, nous avons taillé un petit parallépipède rectangle dont chaque face a été polie avec soin. Cette éprouvette est intercalée entre les branches d'un palmer dont la butée fixe a été isolée de l'ensemble. Les deux mâchoires du palmer ainsi préparées servent de prises de contact et le dispositif est connecté dans le circuit du pont de Carpentier. Par exemple pour l'échantillon de Tonkin n^o 2, les dimensions de l'éprouvette sont : hauteur : 0,517 cm. ; côté moyen : 0,790 cm. grand côté : 0,904 cm. Les résistances électriques entre chaque couple de faces, sont mesurées un très grand nombre de fois, en faisant varier chaque fois la position de l'éprouvette entre les branches du palmer. Les chiffres suivants, calculés à partir des moyennes des résistances mesurées pour chaque direction, donnent une idée de la variation des résistivités relatives avec la direction :

Perpendiculairement à la base	43,8	o/cm.
Dans la direction du côté moyen	17,8	—
— grand côté	18,1	—

On peut constater que la résistivité est notablement plus grande dans la direction perpendiculaire à la base du parallépipède. Or ce plan de base correspond, dans le charbon dont fut extraite l'éprouvette, à un plan de facile rupture. P. Lebeau et A. Morette, au cours de l'étude des surfaces polies de nombreux

anthracites (24), ont très souvent rencontré de semblables directions de clivage facile, lors de la taille des échantillons.

Nous avons opéré, en particulier, sur l'éprouvette elle-même de Tonkin n° 2, une série de diagrammes de rayons X qui ont montré un effet très net d'orientation des plans (002) des cristallites parallèlement au plan de base.

Les quelques expériences que nous venons de résumer semblent indiquer que l'anisotropie des anthracites, quant à la conductibilité électrique, doit être attribuée à la structure feuilletée de ces minéraux constitués par des associations de cristallites orientés.

2° Mesures effectuées sur des échantillons pulvérisés. — Les résistivités relatives des divers peranthracites pulvérisés avaient été mesurées en collaboration avec P. Lebeau et les résultats de cette étude ont été publiés aux *Comptes rendus de l'Académie des Sciences* (20).

Nous avons repris les mesures dans les conditions précédemment décrites ($P = 5$ kilos ; $s = 0,5 \text{ cm}^2$; tamis < 350) et obtenu les résultats contenus dans le tableau suivant (tableau XIV). Ces chiffres sont corrigés des résistances de contact carbone-laiton.

TABLEAU XIV

Échantillons	Volume gazeux (m ³ /tonne)	H %	Cendres %	Résistivité relative ($\Omega/\text{cm.}$)
<i>Peranthracites</i>				
Arèches	21,78	0,67	9,67	1,10
Bourg d'Oisans (1930).....	50,22	1,25	1,97	3,6
Tonkin n° 3	85,14	1,40	7,36	14,4
— n° 4	90,4	1,26	3,91	22,0
— n° 2	99,48	1,66	1,78	25,5
— n° 1	121,10	1,88	2,54	101,3
Américain.....	147,5	1,93	3,92	212,5
<i>Anthracites vrais</i>				
Pays de Galles (g. v. c.)	296,1	3,28	2,38	# 1,15 10^5
Belge (Bonneyoy)	335	3,63	2,22	# 2,0 10^5
Meisseix (Saint-Philippe)	351,7	3,85	2,79	# 5,0 10^5

L'augmentation des résistivités relatives, dans le cas des *peranthracites*, suit celle des volumes gazeux totaux dégagés au cours de la pyrogénéation. Les teneurs en cendres des échantillons étudiés, n'ont pas d'influence marquante. Au contraire, le rapport centésimal de l'hydrogène au carbone s'accroît dans le même sens que les résistivités. Les résistivités des *anthracites vrais* varient de la même façon que celles

des peranthracites, vis-à-vis des facteurs précédents : volumes gazeux dégagés à la pyrogénéation, pourcentage d'hydrogène à l'analyse élémentaire ou teneur en cendres. Les valeurs obtenues pour ces résistivités sont, en tous les cas, remarquablement plus élevées : *une importante discontinuité est ainsi décelée, entre les deux classes : peranthracites et anthracites vrais, grâce à la mesure, effectuée dans les mêmes conditions, de leurs propriétés conductrices pour l'électricité.*

Remarque. — Nous pouvons également signaler les mesures que nous avons effectuées sur divers échantillons de *houilles*. Tous les chiffres obtenus pour les résistivités sont supérieurs, dans les conditions réalisées, à 10^6 Ω /cm. Les houilles sont dans ces conditions pratiquement des isolants.

Par exemple pour l'une d'elles, la houille Boldon, nous avons déterminé séparément les résistivités relatives de leurs divers constituants, durain, vitrain et fusain. Alors que les deux premiers présentent une résistivité supérieure à 10^6 Ω /cm., le fusain, au contraire, conduit à la valeur 7.500 Ω /cm. On peut rapprocher ce chiffre de celui qui a été cité précédemment pour le charbon de bois de châtaignier carbonisé à 400° et qui, déterminé dans les mêmes conditions avait été trouvé égal à 9.400 Ω /cm.

3° Anthracites chauffés. — Nous avons également suivi les variations de la résistivité de deux peranthracites et de deux anthracites vrais, ayant chacun subi des chauffes échelonnées entre 1.200 et 2.000°. Les charbons étudiés étaient : un peranthracite du Tonkin (n° 3), un peranthracite américain, l'anthracite belge (Bonnefoy) et l'anthracite de Meisseix (Saint-Philippe). Les résultats sont contenus dans le tableau (XIII).

Les résistivités relatives atteintes pour tous ces charbons présentent le même ordre de grandeur. Les allures des diagrammes sont cependant légèrement différentes : Alors que les courbes obtenues dans le cas des peranthracites se rapprochent de celles rencontrées pour le charbon de bois, par exemple, c'est-à-dire présentent un léger maximum pour le carbone chauffé à 1.600°, les diagrammes des anthracites vrais offrent la régularité des courbes obtenues pour les charbons de sucre.

On peut remarquer, d'autre part, que les teneurs en cendres des charbons de départ, n'ont pas d'influence marquée sur la variation de la résistivité relative, après traitement entre 1.200° et 2.000°.

Résistivités de quelques graphites. — A titre de comparaison, nous avons déterminé dans les mêmes conditions, les résistivités relatives de quelques poudres de divers « graphites ». (Ces poudres passant au tamis

n° 350 avaient été séchées 24 heures à 100°) ($P = 5$ kg. $s = 0,5$ cm²; $l < 1$ cm.). Les chiffres suivants ont été obtenus :

Graphite de Madagascar (en paillettes) purifié.....	{	0,125 0,127
— provenant d'une fonte.....	{	0,145 0,160
— — d'extrémités d'électrodes	{	0,152 0,148
— Acheson broyé.....	{	0,110 0,095

*
* *

Si l'on veut résumer et interpréter l'ensemble des résultats expérimentaux contenus dans ce chapitre, il faut chercher quels sont les facteurs qui ont, sur la variation de la résistivité relative des carbones étudiés, une influence prépondérante, et quels sont ceux dont l'action est au contraire négligeable, dans les conditions où nos mesures ont été effectuées.

1° Les résistivités relatives des carbones noirs naturels tels que les peranthracites et les anthracites vrais, varient entre des limites très étendues : de 1,10 à 212,5 Ω /cm. pour les premiers, de $1.10 \cdot 10^5$ à 5.10^5 pour les seconds. L'examen des résultats obtenus pour ces carbones fossiles est, de ce fait, particulièrement intéressant : Nous avons vu (tableau XIV, p. 76), que la *teneur en cendres* est sans influence sur la résistivité relative. Il en est de même de l'*humidité* de ces carbones : toujours plus faible dans le cas des anthracites vrais (≈ 2 %) que dans le cas des peranthracites (≈ 4 %). Au contraire, la *teneur en hydrogène*, déduite de l'analyse immédiate, varie systématiquement dans le même sens que la résistivité, et de très légères différences dans le taux de l'hydrogène sont accompagnées de variations considérables de la conductibilité. La teneur en hydrogène, d'ailleurs, varie dans le même sens que le *volume gazeux* caractérisant l'anthracite, et ces deux facteurs eux-mêmes varient en sens inverse de la *grosseur des cristallites* déduite de l'interprétation des clichés de rayons X.

Ainsi, dans le cas des anthracites, si le cristallite augmente de taille, la teneur en hydrogène diminue, et il en est de même de la résistivité électrique ;

2° Les échantillons de carbone noir artificiels ou naturels, ayant subi des traitements thermiques entre 1.000 et 2.000°, nous ont conduit à des chiffres présentant toujours, au contraire des cas précédents,

le même ordre de grandeur : les valeurs obtenues n'oscillaient guère, en effet, qu'entre 0,15 et 0,6 $\Omega/\text{cm.}$, et atteignaient parfois les résistivités mesurées dans les mêmes conditions, pour de véritables « graphites ». Dans ce cas, la teneur en hydrogène des carbones étudiés est beaucoup plus faible : elle diminue de plus en plus et, au-dessus de 1.400° ou de 1.600°, température à laquelle la croissance des cristallites est devenue plus importante, elle est difficilement mesurable. On peut relier les très légères variations de la conductibilité électrique de ces échantillons aux deux facteurs suivants : a) *l'humidité* de ces carbones ; b) *la taille et la forme* des cristallites.

Par exemple, la série des noirs d'acétylène, pour laquelle ces deux facteurs ne présentent pas de variation sensible, ne présente pas non plus, jusqu'à 2.000°, de variation sensible de la conductibilité, aussi bien pour les carbones séchés à l'étuve, que pour les carbones humides.

Au contraire, les résistivités des charbons de sucre vont régulièrement en décroissant. Cette augmentation de la conductibilité est relativement rapide jusqu'à 1.600°. Pour ces températures peu élevées, les diagrammes de rayons X ne nous avaient pas permis de déceler un développement notable de la taille des cristallites. Cependant, pour ces carbones, la teneur en hydrogène déduite de l'analyse va en décroissant. La teneur en eau retenue après un séjour de 24 heures à l'étuve à 100° est encore importante. Les charbons de sucre 1.000°, 1.200° et 1.400° sont encore très hygroscopiques. A partir du C. S. 1.600, les cristallites augmentent de taille, en gardant des formes semblables entre elles et la résistivité relative décroît légèrement.

Dans le cas des noirs de naphthaline ou de méthane, à partir de 1.200° ou de 1.400°, quand la taille des cristallites commence à croître d'une façon notable, la résistivité, au lieu de diminuer, comme on pourrait s'y attendre, augmente sensiblement. La cause de ce phénomène ne peut être attribuée à une faculté plus grande, pour ces carbones, d'absorber la vapeur d'eau. Elle peut être recherchée dans la forme que prennent les cristallites quand ils ont subi les traitements thermiques : on remarque, en effet que, dans ce cas, c'est suivant l'axe *c* que le développement est relativement le plus important. En général, les carbones noirs dont les grains de poudre sont constitués par des cristallites relativement peu aplatis, présentent dans ces conditions une conductibilité un peu moins élevée.

En résumé, les résistivités relatives des carbones noirs ayant subi les chauffes entre 1.000 et 2.000°, ne présentent entre elles que de légères différences. Ces différences peuvent être attribuées : pour les

premiers termes à l'hydrogène résiduel et à la faculté plus ou moins grande qu'ont ces carbones, de retenir l'eau ou de l'adsorber ; pour les carbones traités aux températures plus élevées, à la taille et à la forme des cristallites élémentaires déduite de l'interprétation des spectres de rayons X.

BIBLIOGRAPHIE

1. H. OTT. — Struktur Bestimmungen mit Roentgenstrahlen. *Hand. de Exp. Phys.*, Wien et Harms, Leipzig, 1928, 3.
2. H. MURAOKA. — Ueber das galvanische Verhalten der Kohle. *Ann. Phys. Chem.* (9), **13**, 307, 1881.
3. J. KOENIGSBERGER et O. REICHENHEIM. — Ueber die Elektrizitäts Leitung natürlich kristallinierter oxyde und sulfide und des graphites. *Neues Jahrb. Miner.*, **2**, 20, 1906.
- J. KOENIGSBERGER et J. WEISS. — Ueber die thermoelektrischen effekte und die Wärmeleitung in einigen Elementen und Verbindungen, und über die experimentelle Prüfung des Elektronen theorien. *Ann. d. Phys.* (4), **35**, 1, 1911.
4. D. E. ROBERTS. — Der Einfluss von Temperatur und Magnetisierung auf den gleichstrom Widerstand des graphits. *Ann. Phys.* (4), **40**, 453, 1913.
5. F. STREINTZ. — Ueber die Elektrische Leitfähigkeit von gepressten Pulvern. *Ann. d. Phys.* (4), **3**, 1, 1900 ; *Ibid.* (4), **9**, 854, 1902.
6. K. ARNDT. — Die Elektrochemie der Taschenlampenbattrien. *Zeits. f. Elektrochem.*, **23**, 166, 1917.
7. K. ARNDT et F. KÖRNER. — Untersuchungen über künstlichen und natürlichen graphit. *Zeits. f. anorg. u. allg. chem.*, 201 (1), 81, 1931.
- K. ARNDT et W. FEHSE. — Die Haltbarkeit von Anodenkohlen. *Zeits. f. Elektrochem.*, **28**, 376, 1922.
8. K. ARNDT et A. POLLACK. — Untersuchungen über graphiturung. *Zeits. f. anorg. u. allg. chem.*, **201**, (1), 81, 1931.
9. E. RYSCHKEWITSCH. — Graphit, 30. S. Hirzel, Leipzig, 1926 ; Elektrische Leitfähigkeit gepresster graphit. *Zeits. f. Elektrisch.*, **28**, 289, 1922.
10. W. GEISS. — Zum specifischen Viderstand des graphits. *Zeits. f. Elektrochem.*, **28**, 827, 1922.
11. E. RYSCHKEWITSCH. — Elektrische Leitfähigkeit der graphit. *Zeits. f. Elektrochem.*, **29**, 474, 1923.
12. M. PIRANI et W. FEHSE. — Über Herstellung und Eigenschaften von reinem graphit. *Zeit. f. Elektrochem.*, **29**, 168, 1923.
13. B. NOYES. — The variation in the resistance of carbon and graphite with temperature. *Phys. rev.*, 190, 1924.
14. Z. NISHIYAMA. — On the electrical resistance of carbon. *Sc. Imp. Rep. of Tohoku imp. univers.*, vol. **21**, n° 1, 171, 183, 186, 1932.
15. C. E. WILLIAM et C. R. SHUCK. — Resistivities of some granular resistor carbons. *Americ. Electroch. Soc. Montreal*, 109, 1922.
16. E. SINKINSON. — Transformation du charbon en coke. *Journ. of Chem. soc. London*, 117 (11), 839, 1920.

17. H. KOPPERS et A. JENKNER. — The reactivity, graphitisation and electrical conductivity of coke. *Arch. f. des Eisenhüttenwesen*, 5, 543, 1932. ; *Fuel in Science and Practice*, XI, n° 11, 416.
18. CORDEBAS. — La conductibilité électrique des différentes variétés de carbone. *Rev. génér. d'électric.*, 31, 347, 1932.
19. R. HOLM. — Über Kontaktwiderstände besonders bei Kohlenkontakten. *Zeits. f. Techn. Phys.*, 3, 290, 320, 349, 1922.
20. P. LEBEAU et P. CORRIEZ. — Résistivité électrique des peranthracites. *C. R.*, t. 198, 170, 1934.
21. P. CORRIEZ. — Résistivité électrique et susceptibilité magnétique du charbon de sucre ayant subi divers traitements thermiques. *C. R.*, 201, 1486, 1935.
22. J. B. SETH, C. AMAND et C. L. PURI. — Quelques expériences faites sur des résistances faites d'un trait de charbon. *Phil. mag.*, 9, 415, 1930.
23. INOSTRANZEFF. — Ein neues, äusserstes Glied in der Reihe der amorphen Kohlenstoffe. *Neues Jahrb. f. miner.*, 97, 1880.
24. P. LEBEAU et A. MORETTE. — Sur la structure des peranthracites et des anthracites vrais. *Ann. de l'Office des comb. liq.*

CHAPITRE V

SUSCEPTIBILITÉ MAGNÉTIQUE

Dans les chapitres précédents, nous avons souligné combien étaient relatives les déterminations de densité ou de résistivité électrique opérées sur les variétés noires du carbone. Ces deux épreuves, cependant, avaient été souvent considérées comme nécessaires et suffisantes pour définir les stades de la « graphitation ».

La susceptibilité magnétique est un troisième critère qui doit être pris en considération, si l'on étudie les différents termes de l'évolution d'un carbone « amorphe » vers le graphite.

Dès 1846, Faraday signale que le graphite et le carbone « amorphe » sont faiblement magnétiques. F. Zantedeschi précise en 1861, qu'ils sont repoussés par l'aimant : qu'ils sont faiblement diamagnétiques.

A. L. Holtz (1), dans ses recherches sur le magnétisme, effectuées sous la direction de Helmholtz, confirme ces résultats pour divers graphites, charbons de bois ou noirs de fumée.

Cependant, en 1898, J. Königsberger (2), attribue à un graphite purifié par Merk, un coefficient de susceptibilité égal à $+2.10^{-6}$.

Un échantillon de houille étudié par cet auteur est également paramagnétique : $K = +1.10^{-6}$.

Un an plus tard, Stephan Mayer (3), publie des résultats opposés à ceux de Königsberger. Un graphite de Ceylan le conduit à la valeur $K = -8,97 \cdot 10^{-6}$; un graphite de Sibérie : $-7,3 \cdot 10^{-6}$ (ces deux déterminations sont opérées sur des éprouvettes solides) ; un « carbone sublimé » fourni par Moissan, conduit à une valeur plus faible que la précédente : $K = -2,49 \cdot 10^{-6}$. Par contre, un échantillon d'anhracite est faiblement paramagnétique ($+0,39 \cdot 10^{-6}$).

Les recherches magnéto-chimiques subissent ensuite un temps d'arrêt jusqu'en 1910, année où P. Pascal fait paraître le début d'une importante série de travaux (4). P. Pascal détermine la susceptibilité magnétique de l'élément carbone qui interviendra par la suite dans le calcul des susceptibilités moléculaires des composés organiques,

en opérant sur un charbon de sucre auquel il fait subir une purification complète :

Les cristaux de saccharose ont été décomposés au rouge vif et le charbon de sucre obtenu après porphyrisation a été chauffé plusieurs heures au rouge dans un courant de chlore, lavé, puis séché au rouge. On a recommencé trois fois ces opérations jusqu'à susceptibilité constante et égale à $-0,52 \cdot 10^{-6}$.

« Le même échantillon a été porté six heures encore au rouge blanc dans un tube de quartz plein d'argon : la susceptibilité n'avait pas sensiblement changé ; elle était égale à $-5,25 \cdot 10^{-7}$. Au delà de 500° et jusqu'aux environs de 1.000° , il ne semble donc pas y avoir de transformation magnétique du carbone. »

Entre 1910 et 1912, Honda, Owen et leurs élèves publient plusieurs séries de mémoires ayant trait aux propriétés thermomagnétiques des éléments. Le cas important des diverses variétés du carbone est soigneusement étudié. Ces savants utilisent comme procédé de mesure le même principe et le même appareillage qui étaient employés par P. Curie dans ses recherches sur les propriétés magnétiques des corps.

Owen (5) donne, comme susceptibilité magnétique du diamant à la température ordinaire :

$$K = -0,495 \cdot 10^{-6}$$

Un charbon de sucre (Kahlbaum) conduit à la valeur :

$$K = -0,512 \cdot 10^{-6}$$

Un autre charbon de sucre préparé par Flügel donne une valeur plus élevée :

$$K = -0,700 \cdot 10^{-6}$$

(La température à laquelle ce carbone a été préparé n'est pas précisée.)

Un charbon d'arc (Siemens) conduit à la susceptibilité :

$$K = -1,32 \cdot 10^{-6}$$

Un graphite de Ceylan purifié donne une valeur de la susceptibilité diamagnétique beaucoup plus élevée en valeur absolue :

$$K = -4,0 \cdot 10^{-6}$$

pour l'échantillon pulvérisé (L'auteur ne précise pas l'état de division.)

Une remarque très importante est effectuée par Owen dès cette époque : si l'on étudie le graphite, non pas à l'état pulvérulent, mais en morceaux cohérents, la valeur obtenue pour la susceptibilité varie avec l'orientation du cristal suivant laquelle la mesure est effectuée. Par exemple, pour un échantillon placé dans le champ magnétique,

de telle sorte que le plan de clivage du graphite soit perpendiculaire aux lignes de force, on obtient :

$$K = -15 \cdot 10^{-6}$$

Pour une orientation perpendiculaire, on obtient au contraire : $-3 \cdot 10^{-6}$. Cet échantillon pulvérisé conduit à la valeur $-5 \cdot 10^{-6}$. *Owen signale ainsi, le premier, la remarquable anisotropie magnétique du cristal de graphite.*

Cette anisotropie a été plus particulièrement étudiée par Honda et ses collaborateurs. Le dispositif utilisé, de même que celui de Owen, est identique à celui de P. Curie.

Pour le diamant à la température ordinaire, Honda (6) donne :

$$K = -0,49 \cdot 10^{-6}$$

Un charbon d'arc conduit à la valeur $-2,06 \cdot 10^{-6}$.

Honda étudie en outre les variations de la susceptibilité magnétique des deux échantillons de carbone précédents en fonction de la température : alors que le diamant présente une susceptibilité sensiblement indépendante de la température entre 0 et 1.200° , le graphite, au contraire, voit sa susceptibilité diamagnétique décroître en valeur absolue, c'est-à-dire tendre vers une valeur voisine de celle du diamant.

Ces premières expériences sont reprises et précisées par Honda en collaboration avec Také Soné (7), en 1913. Les deux auteurs, confirment l'anisotropie magnétique du cristal de graphite dont la susceptibilité peut varier de -15 à $-0,23 \cdot 10^{-6}$, suivant que l'axe senaire est parallèle au champ ou lui est perpendiculaire. L'anomalie du graphite, quant à ses propriétés thermomagnétiques, est confirmée : Le carbone à l'état de « graphite », faisant ainsi exception à la règle des éléments diamagnétiques dont les coefficients d'aimantation sont en général indépendants de la température, se rapproche de l'antimoine et du bismuth.

Relativement à l'élément carbone, les recherches magnéto-chimiques subissent un nouveau temps d'arrêt, jusqu'à l'apparition d'un travail de Paramasivan, qui, de nouveau, en 1929, s'attaque au problème. Paramasivan (8) souligne l'anomalie magnétique du « graphite » : La plupart des auteurs ont donné, en effet, comme valeurs de la susceptibilité magnétique du carbone sous l'état *diamant* ou sous l'état « *carbone amorphe* » des chiffres voisins de $-0,5 \cdot 10^{-6}$. Le « graphite », pris à l'état pulvérulent, conduit à une valeur dix fois plus grande en valeur absolue. Les résultats de Paramasivan sont

reproduits dans le tableau (XV) : Les valeurs obtenues sont voisines, soit de celles du diamant (pour les noirs de fumée, le charbon de sucre, le charbon de bois), soit de celles du graphite : le graphite colloïdal a une susceptibilité plus faible que le graphite pulvérulent étudié (on ne donne pas dans le mémoire l'origine ni l'état de division de l'échantillon).

L'influence de l'état colloïdal sur le diamagnétisme a été plus particulièrement étudié par V. I. Vaidyanathan (9) et par S. Ramachandra Rao (10). Ces deux auteurs ont examiné avec le graphite, l'antimoine et le bismuth, qui présentent les mêmes anomalies.

Signalons enfin, les expériences effectuées par Goetz, et ses collaborateurs (11) sur l'anisotropie magnétique du graphite :

Un graphite pulvérisé et purifié est mis en suspension dans une solution benzénique de gomme Dammar. Le benzène est évaporé alors que la suspension se trouve dans un champ magnétique intense : de cette façon toutes les paillettes de graphite se trouvent, en définitive orientées de la même manière, dans le milieu solidifié : les axes suivant lesquels le coefficient de susceptibilité magnétique est le plus élevé, c'est-à-dire les axes senaires de tous les cristallites, se trouvent ainsi normaux à la direction du champ magnétique. Le rapport des susceptibilités K_1 (suivant l'axe hexagonal) et K_2 (suivant les directions perpendiculaires) est alors mesuré et trouvé égal à :

$$\frac{K_1}{K_2} = 13,2$$

En utilisant de la même façon une suspension de paillettes de graphite dans un milieu à base d'agar-agar, Goetz et Focke obtiennent :

$$\frac{K_1}{K_2} = 18.$$

En dispersant le graphite dans de la gélatine :

$$\frac{K_1}{K_2} = 28$$

Sous la direction du physicien hindou Krishnan (12), MM. Guha et Roy (13) ont repris récemment cette étude, en opérant cette fois directement sur un cristal unique de graphite, suspendu d'une façon spéciale au bout d'un fil de quartz bien calibré.

De ces mesures, les auteurs concluent aux valeurs suivantes pour les coefficients de susceptibilité du « graphite ».

$K_1 = -22,8 \cdot 10^{-6}$ pour la direction de l'axe senaire.

$K_2 = -0,4 \cdot 10^{-6}$ dans les directions du plan de clivage (002).

*
* *

En résumé : Parmi tous ces résultats obtenus, jusqu'à présent, une seule valeur définitive a été donnée pour l'élément carbone, sous sa forme *diamant*.

$$K = -0,5 \cdot 10^{-6}$$

Dans ce cas, les atomes sont assemblés de telle sorte que le « cristal » soit isotrope au point de vue magnétique.

La valeur obtenue pour le carbone noir « amorphe », se rapproche de ce chiffre. Par exemple, la valeur obtenue directement par P. Pascal pour le charbon de sucre est $-0,52 \cdot 10^{-6}$.

TABLEAU XV

Échantillons	Pureté État de division	(-1×10^{-6})	Auteurs
<i>Diamant</i>			
Bort (15 % Fe)		0,33	Stephan Mayer
Bort (faibl. jaune)		0,495	Owen
— à 23°		0,49	Honda
— à 1.170°		0,50	—
Un octaèdre		0,58	—
Un octaèdre		0,438	Honda et S. Také
Un rhombododécaèdre ...		0,452	—
		0,47	Paramasivan
<i>Carbones « amorphes »</i>			
Ch. de sucre	Purifié et porphyr.	0,52	Pascal
—	—	0,525	—
—	(Kahlbaum)	0,512	Owen
—	(Flügel)	0,709	—
—	—	0,36	Paramasivan
—	(0,12 % cendres)	0,585	Vaidyanathan
Ch. de bois		0,48	—
N. de naphthaline		0,45	—
N. d'anthracène		0,42	—
Houille	(Paramagnétique)	+1,0	Königsberger
Anthracite	—	+0,39	Stephan Mayer
—	(Diamagnétique)	-0,97	Paramasivan
Vitrain pur	—	0,53	—
Durain pur	—	0,51	—
<i>Graphites divers</i>			
« C. sublimé »	$d = 1,73$ (traces de fer) ...	2,49	Stephan Mayer
Ch. d'Arc	(Siemens)	1,82	Owen
—	— 20°	2,02	Honda
—	— 1.160°	1,48	—
Gr. de Ceylan	Pur et pulvérisé (?)	4,0	Owen
—	—	5,0	Paramasivan
Graphite (?)	Pulvérisé (?)	4,2	—
<i>Gr. colloïdal</i>			
(Couche sup.)	(Thorne)	3,6	Paramasivan
(— moy.)	—	3,8	—
(— inf.)	—	3,5	—
<i>Diam. de particule</i>			
5 μ		4,20	Rao
0 μ 4		3,60	—
0 μ 15		2,64	—

Au contraire, le « graphite » présente toujours une susceptibilité diamagnétique supérieure en valeur absolue. S'il est étudié à l'état pulvérulent, la valeur obtenue pour cette constante physique est environ dix fois plus grande. Si les déterminations sont effectuées sur des graphites « nettement cristallisés », l'anisotropie des propriétés magnétiques pour ce « cristal », apparaît nettement.

Le tableau (XV) rassemble quelques-uns des résultats énumérés dans les lignes précédentes. Nous n'y avons pas fait figurer les données relatives à l'anisotropie du cristal de graphite.

Méthode et appareillage utilisés dans nos recherches

Nous avons employé, pour la comparaison des susceptibilités magnétiques des carbones noirs, la balance magnétique dont le principe fut donné en 1900 par P. Curie et Cheneveau et qui fut perfectionnée par les mêmes auteurs trois ans plus tard (14). Au cours de toutes nos mesures, le déplacement de l'aimant permanent de l'appareil était effectué mécaniquement à l'aide d'un petit moteur convenablement démultiplié.

Le calcul des résultats a été opéré en utilisant la théorie de l'appareil qu'en a donné P. Curie (15). Cette théorie tient compte du fait que les mesures sont effectuées dans l'air. La méthode de calcul de cette correction a été indiquée plus récemment dans la thèse de Mme Cotton-Feytis. C'est cette méthode que nous avons adoptée (16).

Soient f la déviation, proportionnelle à la force exercée par les actions magnétiques combinées de l'air et du verre constituant le tube T vide ; F_1 la déviation produite par le tube rempli par la masse m_1 du corps choisi pour étalon, qui occupe alors la volume v ; F_2 la déviation mesurée dans les mêmes conditions par la masse m_2 de la substance étudiée, occupant le même volume v .

$$\text{Si l'on pose} \quad \frac{F_2 - f}{F_1 - f} \cdot \frac{m_1}{m_2} = r$$

il est facile de démontrer que le rapport des susceptibilités K_2 et K_1 de la substance et de l'étalon, est égale à :

$$\frac{K_2}{K_1} = r \left[1 + \frac{a K_a}{K_1} \left(\frac{1}{v d_2} - \frac{1}{d_1} \right) \right]$$

a est la densité de l'air ; K_a la susceptibilité de l'air ; d_1 et d_2 les densités du corps de référence et du corps étudié. Le corps choisi comme étalon était de l'eau récemment redistillée :

$$K_1 = -0,72 \cdot 10^{-6}$$

$$\text{Pour l'air} \quad \frac{a K_a}{K_1} = 0,036.$$

La formule utilisée en définitive est donc la suivante :

$$(1) \quad K_2 = -0,72 \times r \left[1 - 0,036 \left(\frac{1}{r d_2} - 1 \right) \right] \cdot 10^{-6}$$

Exemple d'une détermination (noir d'acétylène 1.000°) : Déviation lue pour le tube vide (moyenne de 10 lectures) :

$$\delta = + 2,8 \text{ cm.}$$

Déviation lue pour le tube plein d'eau au trait (10 lectures) :

$$\Delta_1 = 32,4 \text{ cm.}$$

Masse de l'eau :

$$m_1 = 0,7059 \text{ gr.}$$

Déviation due au carbone tassé au trait (10 lectures) :

$$\Delta_2 = 37,10 \text{ cm.}$$

Masse du carbone :

$$m_2 = 0,1509 \text{ gr.}$$

En tenant compte du fait que les déviations δ , Δ_1 et Δ_2 observées sur la règle graduée donnent les tangentes des arcs doubles, on doit calculer les arcs eux-mêmes de ces déviations, en radians. Si l'on admet que les forces sont proportionnelles aux déviations observées, on peut alors poser :

$$F_1 = - 32,25$$

$$F_2 = - 36,83$$

En remplaçant dans la formule précédente (1) et en admettant, pour la densité du noir d'acétylène le chiffre 2, on obtiendra alors :

$$K_2 = - 4,0 \cdot 10^{-6}$$

Résultats expérimentaux

Le tableau (XVI) et les diagrammes suivants (fig. 17) groupent les résultats obtenus pour quelques-uns des carbones qui faisaient l'objet de notre étude.

Tous les carbones compacts (charbon de sucre, charbon de bois, anthracites), ont été pulvérisés au mortier d'agate et passaient au tamis n° 350. Les noirs de méthane et d'acétylène passaient au tamis n° 200.

Chaque série d'échantillons avait subi une série de *lavages aux acides*, opérés dans les mêmes conditions pour chaque échantillon,

afin d'éliminer de la façon la plus complète possible les impuretés ferrugineuses qu'ils pouvaient contenir :

1^o Pour les charbons de sucre, les charbons de bois et le noir de méthane, nous avons effectué trois lavages à l'acide chlorhydrique au demi, opérés à chaud, et d'une durée d'une heure chacune. Ces traitements alternaient avec des lavages à l'eau opérés dans les mêmes conditions.

2^o Dans le cas des peranthracites dont certains présentaient une teneur en cendres relativement élevée (Arèches, 9,67 % ; Tonkin n^o 3, 7,36 %), l'élimination de ces cendres a été opérée de la façon suivante :

1. Lavage d'une heure à l'acide chlorhydrique au demi, à chaud ;
2. Traitement à l'acide chlorhydrique concentré (1/2 heure) ;
3. Lavage à l'eau ;
4. Traitement à l'acide sulfurique au 1/4 (1 heure) ;
5. On lave soigneusement après décantation. Puis dans une capsule de platine, on ajoute de l'acide fluorhydrique et on chauffe doucement. On lave par décantation ;
6. Nouveau traitement par l'acide sulfurique au 1/4 ;
7. Lavage à l'eau.

Cette série de traitements a été en général répétée cinq fois jusqu'à ce que la réaction au ferrocyanure soit devenue négative.

Tous les carbonés, après les diverses opérations de lavage sont séchés 24 heures à l'étuve à 100°.

Remarque. — Dans les calculs de la correction due au magnétisme de l'air, nous avons adopté comme densité des échantillons de carbone, les nombres que nous avons déduit des diagrammes de rayons X. Si l'on utilisait d'ailleurs, pour les densités des carbonés « amorphes », le nombre 1,8, moyenne des valeurs antérieurement adoptées, la différence en moins ne dépasserait pas 1/200, ce qui est inférieur à l'ordre de grandeur de la précision de nos mesures.

Charbon de sucre (17). — Le tableau (XVI) et les courbes (fig. 17) montrent que les valeurs des susceptibilités magnétiques du charbon de sucre brut et des charbons de sucre chauffés aux températures comprises entre 1.200° et 1.800°, vont en croissant d'une façon relativement rapide. Cette augmentation est plus lente à partir du carbone 1.800°. Les chiffres obtenus pour le charbon de sucre brut se rapprochent des valeurs données pour le diamant (0,495 Owen ; 0,491 Honda ; 0,497 Paramasivan). Ils sont supérieurs au chiffre de Paramasivan 0,36, pour le charbon de sucre lui-même, mais restent inférieurs aux déterminations de P. Pascal (0,52, 0,525).

Les chiffres sont aussi notablement inférieurs à celui de Owen (0,709) donné pour un charbon de sucre préparé par Flügel.

Les susceptibilités magnétiques des charbons de sucre 2.000° ou des charbons de sucre chauffés au four à arc présentent approximativement les mêmes valeurs. Ces valeurs sont encore notablement inférieures à celles données pour le graphite pris à l'état pulvérulent.

Charbon de bois. — Les susceptibilités des échantillons de charbon de bois chauffés présentent des variations semblables à celles observées pour le charbon de sucre. Les résultats obtenus sont du même ordre de grandeur depuis le charbon de bois non chauffé jusqu'au charbon chauffé à 2.000°.

TABLEAU XVI

Susceptibilité magnétique

Température de chauffe	Susceptibilité K (-1) 10^{-6}
<i>Charbon de sucre</i>	
1.000°	0,43
	0,40
1.200°	0,91
	0,98
1.400°	1,22
	1,15
1.600°	1,80
	1,84
1.800°	2,59
	2,57
2.000°	2,83
	2,80
2.600° (four à arc)	2,85
	2,82
<i>Charbon de bois</i>	
Brut	0,45
	0,38
1.200°	0,80
	0,82
1.400°	1,26
	1,18
1.600°	1,95
	2,05
1.800°	2,64
	2,58
2.000°	2,85
	2,97

Température de chauffe	Susceptibilité K (— 1) 10 ⁻⁶
<i>Noir de méthane</i>	
Brut	0,52
1.000°	0,60
1.200°	1,20
1.400°	1,12
1.600°	1,37
1.800°	1,39
2.000°	2,55
2.200°	2,47
<i>Noir de méthane (suite)</i>	
1.600°	3,70
1.800°	3,75
2.000°	4,99
2.200°	4,94
2.400°	4,91
2.600°	4,86
2.800°	4,93
3.000°	4,96
<i>Noir d'acétylène</i>	
Brut	3,90
1.000°	3,83
1.200°	4,00
1.400°	3,90
1.600°	4,08
1.800°	4,12
2.000°	4,28
2.200°	4,32
2.400°	4,19
2.600°	4,27
2.800°	4,39
3.000°	4,36
3.200°	4,54
3.400°	4,60
3.600°	5,42
3.800°	5,36

Noir d'acétylène. — Nous retrouvons encore, dans la série des noirs d'acétylène chauffés, la même constance des diverses valeurs obtenues pour les susceptibilités magnétiques. Les variations sont très faibles pour les carbones chauffés de 1.000° à 2.000°. Le noir d'acétylène chauffé au four à arc présente une susceptibilité inférieure en valeur absolue à celle de C. A. 2.000°.

Noir de méthane. — Le noir de méthane, au contraire, offre toutes les valeurs comprises entre celles du carbone « amorphe » et celles du graphite pulvérulent. L'accroissement est régulier depuis la valeur moyenne 0,56 (carbone non chauffé) jusqu'à 4,97 (C. M. 18). Le chiffre obtenu pour le carbone 2.000° est légèrement plus faible (4,89). Les

susceptibilités magnétiques des divers noirs d'acétylène et des noirs de méthane chauffés au-dessus de 1.800° présentent des valeurs comparables à celles du graphite pulvérulent.

Anthracites. — Nous avons également effectué quelques mesures sur divers peranthracites et anthracites vrais débarrassés de leurs

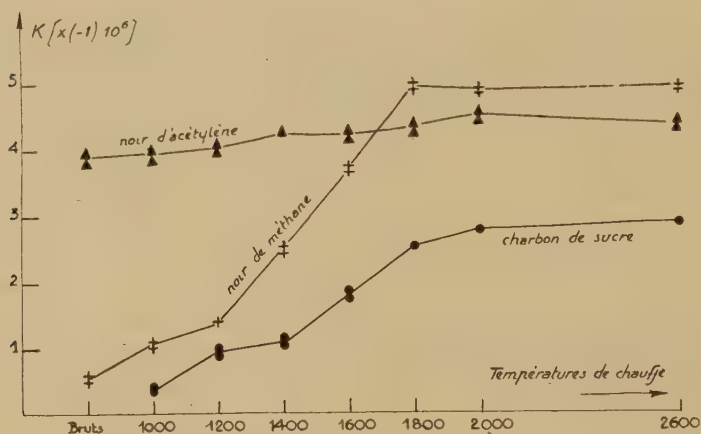


FIG. 17

Susceptibilités magnétiques de divers carbones noirs

cendres par les lavages précédemment décrits. Le tableau (XVII) montre que, pour les cinq échantillons étudiés, l'augmentation des susceptibilités magnétiques observés correspond sensiblement à une variation inverse des volumes gazeux totaux dégagés au cours de la pyrogénéation.

TABLEAU XVII

Susceptibilité magnétique de quelques anthracites

Désignation	Vol. gaz. (m ³ /tonne)	Cendres initiales %	Susceptibilité K (— 1 10 ⁻⁶).
<i>Peranthracites</i>			
Arèches	21,78	9,67	0,99
Bourg d'Oisans (1930)	50,22	1,97	0,74
Tonkin n° 3	85,14	7,36	0,57
Américain	147,5	3,92	0,34
<i>Anthracite vrai</i>			
Meisseix (Saint-Philippe)	351,7	2,79	0,40

Graphites. — Divers échantillons de « graphites » ont été étudiés à l'aide du même dispositif. Ces graphites avaient été purifiés par lavages aux acides chlorhydriques, sulfuriques et fluorhydriques, en une série de traitements analogues à ceux qui ont été décrits p. (89). Ces graphites avaient été divisés de telle sorte qu'ils passaient au tamis n° 350. Les résultats obtenus ont été les suivants :

Graphite naturel de Madagascar.....	— 3,97 10^{-6}
— provenant d'une fonte	— 4,80 —
— provenant d'extrémités d'électrode	— 4,35 —
— Acheson broyé	— 4,13 —

* * *

En résumé : La mesure des susceptibilités magnétiques de divers carbones noirs, nous a conduit à toutes les valeurs comprises entre $-0,3 \cdot 10^{-6}$ et $-5 \cdot 10^{-6}$.

1° Pour les cinq anthracites étudiés, le diamagnétisme varie en raison inverse du volume gazeux dégagé à la pyrogénéation : le diamagnétisme s'accroît ainsi en valeur absolue quand augmente la taille des cristallites dont une grossière approximation nous a été donnée par l'interprétation des diagrammes de rayons X. L'importance du facteur « taille du cristallite » semble ici prépondérante : quand on passe du peranthracite d'Arèches au peranthracite américain, la teneur en hydrogène, corps dont la susceptibilité magnétique est très élevée en valeur absolue, augmente en effet, et on aurait pu s'attendre à un accroissement du diamagnétisme. Or, c'est le contraire qui s'est produit. L'interprétation donnée est en accord avec le fait que l'augmentation du nombre des noyaux hexagonaux associés conduit toujours à une exaltation du diamagnétisme ;

2° La série des noirs d'acétylène chauffés montre que la susceptibilité de ses différents termes ne varie qu'entre des limites très rapprochées : la taille des cristallites est demeurée d'autre part approximativement constante, à la suite des chauffes subies.

3° Dans les conditions où nous avons opéré, les échantillons de charbon de sucre, de charbon de bois et de noir de méthane chauffés entre 1.000° et 2.000° ont présenté des susceptibilités magnétiques échelonnées entre $-0,4 \cdot 10^{-6}$ et $-5 \cdot 10^{-6}$. Les valeurs obtenues ont même parfois dépassé celles qui avaient été trouvées pour certains « graphites ».

L'étude des diagrammes de rayons X ne nous avait cependant pas permis de déceler une augmentation sensible de la taille du cris-

tallite jusqu'à 1.600° pour les charbons de sucre et de bois, jusqu'à 1.400° pour les noirs de méthane. Il semble que, dans le cas de ces carbones, il faille chercher la cause de la variation de leur susceptibilité magnétique, non plus seulement dans la *taille* des cristallites, mais aussi dans leur *forme*. Suivant que le cristallite s'est développé, à la suite des traitements thermiques subis, plutôt dans le sens perpendiculaire à l'axe *c* que dans la direction de cet axe ; c'est-à-dire suivant que le cristallite est plus ou moins aplati, l'accroissement de la susceptibilité est plus ou moins important. Par exemple, si nous considérons, parmi les carbones étudiés, ceux qui avaient subi la chauffe à 1.800°, et si nous mettons en regard les susceptibilités magnétiques trouvées et les rapports $\frac{D}{H}$ (du diamètre du cristallite à sa hauteur), nous trouvons :

	K (— 10 ⁻⁶)	$\frac{D}{H}$
Charbon de sucre 1.800°	2,58	1,36
— bois —	2,61	1,40
Noir d'acétylène —	4,37	1,07
— de méthane —	4,96	1,02

Cette constatation doit être rapprochée des résultats obtenus par les auteurs précédemment cités, sur l'anisotropie que présente un cristal de graphite relativement à ses propriétés magnétiques. Rappelons que les coefficients de susceptibilité sont d'après Krishnan : — 0,4 10⁻⁶ suivant les directions des plans d'hexagone et — 22,8 10⁻⁶ suivant l'axe *c*.

BIBLIOGRAPHIE

1. A. L. HOLTZ. — Eine Untersuchung über Stabmagnetismus. *Pog. Ann.*, **151**, 69, 1874.
2. J. KÖNIGSBERGER. — *Wied. Ann.*, **66**, 732, 1898.
3. Stephan MAYER. — Ueber die magnetischen Eigenschaften des Elemente. *Wied. Ann.*, **68**, 325, 1899.
4. P. PASCAL. — Recherches magnéto-chimiques. *Ann. Ch. Phys.* (8), **19**, 14, 1910.
5. M. OWEN. — Magnetochemische Untersuchungen. Die Thermo magnetische Eigenschaften des Elemente II. *Ann. d. Phys.*, **37**, 657, 1912.
6. K. HONDA. — Die thermomagnetischen Eigenschaften der Elemente. *Sc. Rep. of the Tohoku Imp. univ.*, **1**, 1, 1911-12.

7. K. HONDA et T. SONE. — Thermomagnetische Eigenschaften einiger Elemente. *Sc. Rep. of the Tohoku Imp. univ.*, **2**, 25, 1913.
 8. S. PARAMASIVAN. — The anomalous Diamagnetism of graphite. *Ind. Journ. of Phys.*, **4**, 141, 1929.
 9. V. I. VAIDYANATHAN. — Anomalous diamagnetism and crystal Structure. *Ind. Journ. of Physics.*, **5** (5), 559, 1930.
 10. S. RAMACHANDRA RAO. — Diamagnetism and the colloidal State. *Ind. Journ. of Physics.*, **6** (3), 241, 1931.
 11. A. GÖTZ, A. B. FOCKE et A. FAESSLER. — The production of large artificial graphite crystals. *Phys. rev.*, **39**, 168, 1932 ; cf. aussi : *Ibid.*, **39**, 553, 1932 ; *Ibid.*, **40**, 1053, 1933.
 12. K. S. KRISHNAN. — Anisotropie magnétique du graphite. *Nature*, **133**, 174, 1934.
 13. B. C. GUHA et B. P. ROY. — Les susceptibilités magnétiques principales du graphite. *Ind. Journ. of Phys.*, **8**, 345, 1934.
 14. P. CURIE et CHENEVEAU. — Sur un appareil pour la détermination des constantes magnétiques. *Journ. de Phys.*, **2** (4), 796, 1903.
 15. P. CURIE. — *Œuvres*, 594, Gauthier-Villars, Paris, 1908.
 16. Mme COTTON-PEYTIS. — Recherches sur les corps paramagnétiques. *Ann. chim.* (10), **4**, 9, 1925.
 17. P. CORRIEZ. — Résistivité électrique et susceptibilité magnétique du charbon de sucre ayant subi divers traitements thermiques. *C. R.*, **201**, 1486, 1935.
-

CHAPITRE VI

RÉSISTANCE DES DIVERS CARBONES NOIRS A L'ACTION DU MÉLANGE DE BRODIE

Dans ses *Recherches sur les états du carbone* parues en 1870, M. Berthelot (1), trancha de la question des variétés allotropiques de cet élément, en donnant de ces variétés une définition basée sur une réaction chimique, la réaction dite de Brodie. En 1865, B. C. Brodie, avait en effet décrit un « nouveau procédé pour la purification et la désagrégation du graphite » (2), procédé qui utilisait un mélange oxydant nouveau auquel, par la suite, on attacha son nom.

1^o D'après M. Berthelot, les *carbones graphites* sont changés, sous l'action répétée du mélange de chlorate de potasse et d'acide nitrique fumant, en un produit nouveau que l'on appellera « oxyde graphitique ». Ce corps est insoluble. Desséché et soumis à l'action de la chaleur, il déflagre brutalement et se transforme en une matière très divisée, semblable à un noir de fumée. M. Berthelot a désigné sous le nom d'« oxyde pyrographique », ce second produit, qui « contient encore de l'hydrogène et de l'oxygène » ;

2^o Attaquées par le réactif de Brodie, « les diverses variétés de carbone amorphe sont changées entièrement en acides humoïdes d'un brun jaunâtre, solubles dans l'eau ».

Au cours de ses recherches sur les graphites naturels et artificiels, et de ses études sur la production synthétique du diamant, H. Moissan (3) a utilisé la distinction de Berthelot basée sur la réaction de Brodie. La technique initiale indiquée par Brodie a été successivement modifiée par Berthelot et par Moissan qui ont donné chacun dans leurs mémoires, la méthode d'attaque qu'ils préconisent. Berthelot et Moissan, d'ailleurs, ont admis qu'il doit exister de nombreuses variétés, soit de carbones amorphes, soit de graphites. Rappelons en particulier, qu'en se basant sur la curieuse propriété que présentent certaines variétés de graphites, de « foisonner » abondamment s'ils ont été légèrement humectés d'acide nitrique fumant et chauffé sur

une lame de platine, W. Luzi a distingué les « graphites » qui présentent ce phénomène, des « graphitites » qui ne le présentent pas (1).

La formation d'oxydes graphitiques, décrite par Berthelot et Moissan comme étant le signe nécessaire de l'état « graphite », a été étudiée et discutée, à la suite de ces deux savants, par de nombreux auteurs. Les études publiées sur ce sujet se séparent, chronologiquement en deux périodes : 1^o Celles qui sont antérieures au travail de Debye et Scherrer, s'attachent à déterminer, par l'analyse, la composition centésimale des oxydes graphitiques, et à leur attribuer une formule de constitution ; 2^o Celles qui sont postérieures à l'emploi des rayons X cherchent à expliquer le mécanisme de la formation de ces composés et à leur donner un modèle de structure.

Les formules proposées pour les oxydes graphitiques sont nombreuses et varient d'un auteur à l'autre. Nous citerons à ce sujet, les travaux de Gottschalk (4), Luzi (5), Staudenmaier (6), Balbiano (7), et surtout de Kohlschutter et Haenni (8). Divers procédés d'obtention des acides graphitiques ont, d'autre part, été donnés par Staudenmaier (6), Fitzgerald (9), Hyde (10) et Charpy (11). Un travail important sur l'analyse, la constitution et les propriétés des acides graphitiques a été publié, plus récemment par H. Thiele (12).

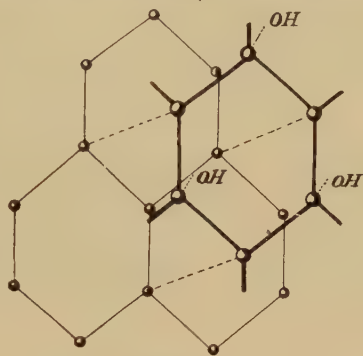


FIG. 18
Structure de l'acide graphitique
(d'après H. Thiele)

Cet auteur s'applique tout d'abord à préparer un acide graphitique à l'état de pureté, tâche particulièrement pénible, car il faut le libérer totalement des produits accessoires de l'oxydation, en particulier de l'acide mellique, et des restes de mélange oxydant. L'ensemble des analyses, effectuées de façons diverses, conduit H. Thiele à admettre que, pour former l'acide graphitique, les éléments carbone, oxygène et hydrogène se présentent toujours dans le rapport 2/1/1. La formule $C_6 O_3 H_3$ ou $C_6 (OH)_3$ est celle qui doit le mieux convenir. Le modèle proposé par H. Thiele, et qui tient compte des données de Debye et Scherrer, est représenté sur la figure 18. On voit ainsi qu'à chaque hexagone graphitique, se trouveraient associés trois groupes hydroxyles. H. Thiele attribue à dessein, à l'acide graphitique, le qualificatif d'acide : des considérations de chimie col-

(1) Voir au chapitre II, page 33, l'étude des spectres de rayons X obtenus à partir d'un graphite ayant subi le foisonnement et d'un « graphitite ».

loïdale l'amènent à cette conclusion : l'acide graphitique en suspension dans l'eau, se conduit comme un colloïde hydrophile négatif : il se déplace vers l'anode. H. Thiele le rapprocherait ainsi de l'acide silicique.

La structure des oxydes graphitiques a été enfin systématiquement étudiée, pendant ces toutes dernières années par U. Hofmann et de nombreux collaborateurs (13). Ces auteurs ont interprété les

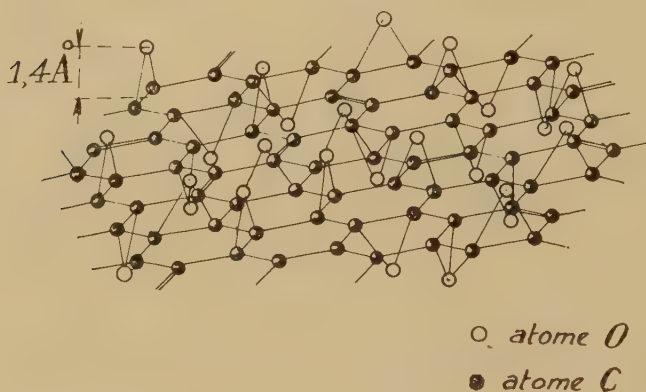


FIG. 19
Modèle de la structure d'un feuillet d'oxyde graphitique
(d'après Hofmann, Frenzel et Czalan)

diagrammes de rayons X obtenus à partir d'acides graphitiques, sous divers états d'hydratation.

D'après U. Hofmann et A. Frenzel, le mécanisme de la formation des acides graphitiques serait le suivant : sous l'action du mélange oxydant, des atomes d'oxygène s'interposent entre les plans (002) du graphite, sans modifier la mosaïque hexagonale de chaque feuillet ; cependant ces feuillets s'écartent les uns des autres : pour un acide graphitique séché au maximum, l'espacement $d_{(002)}$ passe de 3,37 Å à 6,15 Å ; après lavage à l'eau, on peut arriver à un écartement de 11,3 Å. L'eau intercalaire n'est qu'adsorbée : d'après U. Hofmann et A. Frenzel, l'acide graphitique ne contient pas d'hydrogène combiné chimiquement. Il faut également écarter l'idée d'après laquelle l'acide graphitique serait une solution moléculaire d'oxygène dans le graphite (1). On doit donc revenir à la dénomination d'*oxyde graphitique*. Les atomes d'oxygène sont liés *topochimiquement* au squelette carboné du graphite qui, à part l'écarte-

(1) Böersch et Meyer (14) ont signalé que l'oxygène se dissout vers 1.500° et au-dessus, dans le graphite. Ces auteurs ont étudié, à l'aide de la diffraction des électrons, l'extension du réseau graphitique, suivant l'axe *c*, par suite de l'inclusion d'oxygène.

ment des plans des feuillets, demeure sans changement. Le dernier modèle proposé pour la structure des oxydes graphitiques, par Hofmann, Frenzel et Czalan, à la suite de l'étude de clichés de cristal tournant, est représenté sur la figure 19. Les auteurs admettent que chaque oxygène est lié à deux carbones voisins et forment ainsi un groupement oxyde d'éthylène : la plus courte distance des atomes d'oxygène aux plans carbonés est de 1,4 Å. La répartition des oxygènes liés à ces plans est irrégulière.

Les oxydes graphitiques feraient ainsi partie de toute une série spéciale de composés du graphite, provenant d'une *réaction topochimique* (15). L'examen aux rayons X montre que, pour ces corps, la structure des carrelages hexagonaux demeure invariable, les atomes de carbone restant liés entre eux par des valences principales (covalences), mais l'introduction dans la maille du graphite d'atomes divers, tels que métaux alcalins, fluor, soufre, etc., amène un écartement des plans (002) plus ou moins considérable.

Le modèle proposé par Hofmann pour les oxydes graphitiques s'éloigne ainsi de la définition donnée par H. Thiele, et les auteurs qui l'ont précédé. Ceux-ci admettaient en effet, pour ces corps une formule stoechiométrique invariable traduisant l'existence d'un composé défini, ce qui ne semble pas correspondre à la réalité.

Recherches effectuées sur nos échantillons

Les différences de comportement que présentent les diverses variétés de carbones noirs, vis-à-vis d'un même agent oxydant, comme le mélange de Brodie, sont très remarquables : d'après Berthelot, un « carbone amorphe » est entièrement dissout par ce mélange ; un carbone « graphite » est au contraire transformé en un « oxyde graphitique insoluble ».

Nous nous sommes proposé de soumettre quelques-unes des séries des carbones étudiés dans ce travail, à l'action du mélange de Brodie et de chercher si les traitements thermiques échelonnés de 1.000 à 2.000° que ces carbones avaient subi, pouvaient faire varier d'une façon discontinue les propriétés de ces carbones, vis-à-vis de ce réactif oxydant. Nous avons comparé les vitesses de dissolution des divers échantillons dans ce mélange et étudié les produits de cette oxydation.

Attaques de Brodie. — Nous avons utilisé le mélange de chlorate de potassium et d'acide azotique fumant, et nous continuerons à désigner les attaques des carbones par ce réactif sous le nom d'*attaques de Brodie*. Cependant la technique initiale de Brodie, déjà modifiée par Berthelot et par Moissan, n'a pas été suivie d'une façon stricte : Au cours de nos essais, nous avons cherché à éviter l'action de l'eau qui était antérieurement employée aux divers stades de l'attaque,

comme liquide de lavage. Or nous avons signalé, dans les pages qui précèdent, que l'eau, pénétrant dans la maille des oxydes graphitiques, en altère toujours profondément la structure.

Nous nous sommes arrêté, après de nombreux essais, à la méthode suivante :

Technique employée. — Chaque échantillon a été pulvérisé et tamisé de telle sorte qu'il passe au tamis n° 300 et reste sur le tamis n° 350, dans le cas des carbones compacts (charbon de sucre et anthracites) ; de telle sorte qu'il passe au tamis n° 200 pour les noirs de fumée et le noir d'acétylène. Il a été séché par un séjour de 24 heures à l'étuve à 100°.

Une prise d'essai de 20 cgr. est introduite dans une fiole conique de 60 cc., munie d'un bouchon rodé surmonté d'un ajutage en verre de 10 cm. de haut.

On recouvre le carbone de 10 cc. d'acide nitrique *récemment redistillé en présence d'acide sulfurique*. Cette opération est effectuée de la même façon dans 7 à 9 fioles semblables, pour les différents termes d'une même série de carbones. Les fioles ainsi préparées sont disposées sur un bain-marie spécialement construit et réglé à 60°. Chaque attaque dure *trois fois 24 heures* sans interruption. On ajoute quatre fois par jour, à intervalles réguliers, une petite quantité de chlorate finement pulvérisé et sec, chaque addition étant effectuée dans les mêmes proportions.

Après chaque attaque, le contenu de chacune des fioles est versé dans un tube à centrifuger. La centrifugation, opérée toujours dans les mêmes conditions, permet de séparer la phase solide et les liquides acides (sauf, comme nous le verrons dans le cas où l'on obtient une suspension colloïdale).

1° Les liquides acides surnageant sont décantés avec précaution et mis à part : ils seront rassemblés et étudiés par la suite ;

2° Le culot solide, de son côté est à nouveau délayé dans une nouvelle quantité (10 cc.) d'acide azotique fumant neuf et soumis à une nouvelle attaque.

1° Dissolution des carbones chauffés dans le mélange oxydant

Nous avons effectué ainsi plusieurs séries d'attaques de Brodie sur les charbons de sucre, les noirs de méthanes, de naphtaline, d'acétylène, sur deux anthracites chauffés et sur les divers anthracites bruts.

Charbon de sucre. — Nous avons préparé 9 fioles numérotées de la façon suivante, et contenant respectivement 20 cgr. de chaque carbone :

1. C. S. 2.600° ;
2. C. S. 2.000° D II. C. S. 2.000° Pr ;
3. C. S. 1.800° ;
4. C. S. 1.600° D ; IV. C. S. 1.600° Pr ;
5. C. S. 1.400° ;
6. C. S. 1.200° ;
7. C. S. 1.000°.

Après la *première attaque*, l'aspect de ces prises d'essai demeure inchangé : les liquides restent faiblement colorés en jaune, les solides apparemment intacts. Cependant, au microscope, on peut déjà remarquer, dans la plupart des cas, sur les bords des grains anguleux du charbon de sucre, de petits pointements translucides qui, entre nicols croisés, rétablissent la lumière. Ces parties claires n'ont d'ailleurs pas le même aspect pour les essais 6 et 7, ou pour les fioles 1 et 2. Dans ces derniers cas (carbones C. S. 2.600° ou 2.000°), les pointements sont jaunes clairs et présentent encore des bords aigus, comme les carbones dont ils dérivent. Au contraire, pour les charbons de sucre 1.000° ou 1.200°, les parties translucides sont brunâtres et arrondies ; les carbones eux-mêmes ont leurs bords émoussés : chaque grain semble attaqué et dissous *sur les bords* par le mélange oxydant, celui-ci donnant un corps translucide intermédiaire. La *deuxième attaque* accentue ces apparences : a) Les régions translucides gagnent de la périphérie au centre, dans le cas des carbones chauffés à haute température (2.000°) ; b) Elles diminuent, au contraire, pour les carbones 1.000° ou 1.200°. Les particules de charbon elles-mêmes dans ce cas, examinées au microscope, diminuent de taille et leurs bords deviennent de plus en plus arrondis ; c) Tous les degrés intermédiaires entre ces apparences limites, sont observables pour les carbones chauffés à 1.400, 1.600 ou 1.800°. Après la *troisième attaque* (c'est-à-dire approximativement 216 heures de séjour au sein du milieu oxydant), le charbon de sucre brut et le charbon chauffé à 1.200°, sont *complètement solubilisés*. D'autre part, les précipités des autres fioles ont progressivement changé de couleur : ces couleurs sont devenues :

- | | | |
|---------------|----------|-----------------------|
| Pour la fiole | 1. | Verdâtre |
| — | 2 et II. | Vert-jaune clair |
| — | 3. | Vert-jaune plus foncé |
| — | 4 et IV. | Vert jaunâtre foncé |

Pour la fiole 5. Brun foncé
 — 6. Jaunâtre
 — 7. Jaune clair.

Nous avons ainsi, au total, effectué 9 *attaques* au cours desquelles nous avons vu successivement s'opérer la *solubilisation complète des carbones mis en oeuvre* :

C. S. 1.400° après 5 attaques	364 heures
C. S. 1.600° et C. S. 1.800° après 6 attaques ...	432 —
C. S. 2.000° — 7 — ...	504 —
C. S. 2.600° — 9 — ...	650 —

Les carbones ayant subi des chauffes progressives, avaient le même comportement que les carbones ayant subi les chauffes directes à la même température. C'est seulement dans le cas des deux derniers (C. S. 2.000° et C. S. 2.600°) que la transformation en *substances translucides* a été totale : ce sont ces corps eux-mêmes qui se sont, par la suite, intégralement dissous dans le réactif oxydant. Dans les autres cas, c'est-à-dire, au fur et à mesure que la température du traitement thermique était plus faible, il subsistait, presque jusqu'à la disparition totale de toute la phase solide, quelques parties noires formées par le carbone initial.

Noirs de méthane, noirs de naphthaline. — Nous avons effectué les mêmes attaques de Brodie sur les divers noirs de méthane ou de naphthaline. Cependant, pour ces noirs de fumée, une difficulté nouvelle s'est présentée : vers les dernières attaques, la centrifugation a parfois semblé insuffisante pour rassembler, toujours dans les mêmes conditions, la totalité de la phase solide soumise à l'attaque ou provenant de l'attaque.

Les liquides acides séparés étaient en effet très légèrement troubles et nous avons vérifié à l'ultra-microscope qu'ils étaient constitués par une suspension colloïdale. Les chiffres qui seront donnés pour les temps nécessaires à la solubilisation de ces carbones représentent donc un minimum. Ces chiffres sont les suivants, par exemple dans le cas du *noir de méthane* :

C. M. Brut.....	2 attaques.....	142 heures
C. M. 1.000°	—	190 —
1.200°	3 —	216 —
1.400°	—	240 —
1.600°	4 —	288 —
1.800°	6 — (?)	432 —
2.000°	8 — (?)	576 —
2.600°	8 — (?)	576 —

Dès la troisième attaque, les carbones de méthane ont changé de couleur ; les C. M. 2.600° et C. M. 2.000° ont présenté une belle coloration vert pomme, cette teinte devenant plus claire, et finalement jaune clair, si l'on remonte les termes du tableau précédent.

Les mêmes apparences ont été obtenues avec les noirs de naphthaline :

Dès la première attaque, les échantillons C. N. Brut et C. N. 1.000° donnent tout d'abord une suspension noirâtre et huileuse, mais qui s'éclaircit rapidement : la solubilisation de ces échantillons est totale, à la fin de la première attaque, c'est-à-dire après trois jours de traitement oxydant. Les temps nécessaires pour la dissolution complète des carbones C. N. 1.200°, 1.400°, 1.600° et 1.800°, sont analogues à ceux qui furent nécessaires pour les noirs de méthane correspondants. Cependant pour les noirs de naphthaline 2.000° ou 2.600°, ces temps sont supérieurs ; après 9 attaques, il subsiste encore dans ces cas, un léger précipité.

L'examen microscopique conduit, dans le cas des noirs de méthane et des noirs de naphthaline, à des images très différentes de celles qui proviennent des attaques des charbons de sucre. Les petits grains de noirs de fumée deviennent rapidement translucides ; quand ils s'agglomèrent en plaques ; certains rétablissent la lumière entre nicols croisés.

Noirs d'acétylène. — Dès la seconde attaque, dans le cas des divers noirs d'acétylène, tous les carbones sont transformés en un produit vert pâle. A partir de la quatrième attaque, les liquides eux-mêmes prennent une teinte verdâtre, ce qui semble indiquer que des particules solides se mettent déjà en suspension dans les liquides oxydants. Tous les noirs d'acétylène étudiés présentent, en tout cas, *la même résistance au mélange de Brodie*. Leur dissolution, ou leur dispersion, dans les conditions où nous avons opéré, s'effectue progressivement, de la même façon pour tous les échantillons, la disparition de toute phase solide nettement apparente a lieu au bout de 9 attaques.

Peranthracites et anthracites vrais. — Nous avons effectué six essais sur les échantillons suivants : 1° Arèches ; 2° Bourg d'Oisans ; 3° Tonkin n° 3 ; 4° Américain ; 5° Meisseix ; 6° Belge.

Après une première attaque, l'examen des six fioles est caractéristique : la prise d'essai de carbone qui subsiste au fond de chaque fiole est encore abondante pour l'Arèches, mais elle va en décroissant

jusqu'aux anthracites vrais pour lesquels les dépôts résiduels sont insignifiants.

Après une seconde attaque, tous les charbons étudiés sont entièrement solubilisés. Au microscopie, on peut observer, pour un prélèvement fait après la première attaque, les mêmes apparences qui ont été décrites à propos des charbons de sucre 1.000, 1.200 ou 1.400° : grains de carbone à arêtes émoussées, pointements translucides dont quelques-uns rétablissent la lumière entre nicols croisés.

Anthracites chauffés. — Deux séries des anthracites chauffés ont été étudiées : le peranthracite américain et l'anthracite de Meisseix.

Dans ces deux séries, les vitesses de dissolution sont à peu près, dans les deux cas, identiques à celles qui ont été observées pour la gamme des charbons de sucre chauffés :

Les colorations vertes sont plus rapidement obtenues : dès la seconde attaque, dans le cas du peranthracite 2.000 ou 1.800° ; à la troisième attaque, pour l'anthracite vrai. Une coloration inattendue (gris-bleuâtre), s'est développée pour le peranthracite américain (2.000-1.800°), à partir de la quatrième attaque.

En résumé, dans les conditions où nous avons opéré, les attaques par le mélange de Brodie, semblent toujours s'opérer suivant le même processus, pour les divers carbones ayant subi les mêmes traitements thermiques :

Les *colorations* des produits d'oxydation sont identiques : dans toutes les séries étudiées, nous avons obtenu la même gamme des colorations.

Les *dissolutions* dans le réactif oxydant sont toujours plus rapidement effectuées pour les carbones non chauffés, ou ayant été chauffés à des températures peu élevées (1.000-1.200°). Elles deviennent de plus en plus lentes et difficiles à être accomplies totalement quand la température du traitement thermique s'élève. Dans le cas des carbones 1.800, 2.000 ou 2.600°, on ne peut souvent arriver qu'à une suspension colloïdale. Dans le cas des carbones compacts (charbons de sucre, anthracites), il apparaît que les *produits translucides* obtenus, forment un stade intermédiaire de la dissolution du carbone dans le réactif oxydant ; ces produits disparaissent plus rapidement s'ils ont été formés à partir de carbones peu chauffés.

Dans tout ce qui précède, nous n'avons pas employé, à dessein, le terme *oxyde graphitique*, pour désigner les *produits translucides intermédiaires*, tous de la même couleur, et généralement bi-réfringents.

Ces produits ne répondent pas, en effet, à la définition que Berthelot avait donné d'un *oxyde graphitique*.

1° *Ces produits ne déflagrent pas sous l'action de la chaleur et ne conduisent pas, ainsi à la formation brutale d'un « oxyde pyrographitique ».*

Par exemple ceux que nous avons obtenu, à partir du charbon de sucre 2.000 ou 2.600°, ne produisent pas le phénomène, cependant très net, de la déflagration ;

2° Tous sont à la longue, plus ou moins solubles dans le réactif oxydant utilisé.

Par continuité, nous désignerons cependant ces produits translucides intermédiaires par le terme d'*oxydes graphitiques*. Nous allons voir en effet, que dans le cas de divers « graphites », les phénomènes de coloration et de dissolution précédemment observés, ont été retrouvés identiques ; il s'agissait cette fois de véritables oxydes graphitiques répondant à la définition de Berthelot.

Essais effectués sur trois « graphites ». — Nous avons effectué sur trois échantillons de « graphite », un graphite naturel en paillettes de Madagascar, un graphite de fonte, et un graphite Acheson, les mêmes séries d'attaques que celles qui ont été décrites.

Les résultats de ces essais sont les suivants :

1° Le graphite Acheson a été solubilisé au bout de 18 attaques ;

2° Le graphite de fonte a demandé un temps plus long : 21 attaques ont été effectuées ;

3° Enfin le graphite naturel sur lequel nous avons opéré a nécessité le plus grand nombre d'attaques, pour arriver à la disparition, au fond des fioles, de tout résidu solide : 25 attaques ininterrompues (c'est-à-dire deux mois et demi environ), ont été nécessaires.

De même que pour les autres carbones noirs, les liqueurs acides provenant de chaque attaque ont été rassemblées ; vers la dernière attaque, ces liqueurs étaient devenues très légèrement troubles et les centrifugations opérées ne nous permettaient plus de précipiter et de recueillir d'oxyde graphitique afin d'effectuer une attaque nouvelle. Les colorations des oxydes variant, aux divers stades de leur dissolution, du vert au vert-jaune et au jaune clair, étaient semblables aux colorations précédemment observées.

Remarques sur les oxydes graphitiques obtenus. Couleurs. — 1° Dans le milieu oxydant, ou à l'abri de l'humidité, les couleurs obtenues sont

très diverses : vert pomme, vert jaune, jaunâtre, jaune clair. Nous avons noté également la formation de composés gris bleutés. D'autre part, au cours de quelques attaques de graphite naturel de Madagascar en paillettes de grandes dimensions, nous avons observé de belles teintes *bleues sombres* à reflets mordorés : ce qui semble indiquer que le « graphite bleu » ne serait pas exclusivement le produit de l'action de l'acide sulfurique (16). H. Thiele a déjà signalé la couleur bleue dans le cas d'oxydes graphitiques, mais cet auteur n'avait pas précisé dans quelles conditions le composé bleu avait été formé ;

2° Si le milieu oxydant est additionné d'une faible quantité d'eau, la coloration des oxydes change : par exemple, du vert elle passe au jaune pâle. Après divers lavages à l'eau, les oxydes graphitiques sont toujours jaune ou jaune brun. Rappelons que, d'après Hofmann, ces changements de coloration dus aux variations de l'état d'hydratation, sont toujours liés à une même modification de la structure : l'écartement des feuillets (002).

Fluorescence. — Les oxydes précédemment étudiés dans le cas des carbones chauffés de 1.000 à 2.000° et des graphites, ont été examinés sous une lampe à vapeur de mercure dont le rayonnement ultra-violet était filtré par un écran de Wood. Tous les corps translucides ont montré une fluorescence plus ou moins intense, toujours jaune à jaune verdâtre. Ce fait a déjà été signalé par H. Thiele dans le cas d'oxydes graphitiques obtenus à partir de « graphites » nettement cristallins.

On peut rapprocher de ces observations la remarque suivante, qui avait été effectuée par A. Verneuil (17) au cours de ses recherches sur l'acide mellique, et en général sur les acides provenant de l'attaque du charbon de bois par l'acide sulfurique : A. Verneuil a observé que l'acide benzène pentacarbonique, isolé du charbon de bois, présente une luminescence remarquable. Nous verrons, que parmi les composés d'oxydation accessoires provenant de l'action du mélange de Brodie, sur les carbones noirs, on rencontre toujours l'acide benzène hexacarbonique. Il est probable que cet acide est accompagné de ses satellites : pentacarbonique, ou tétracarbonique. On peut donc se demander si ce sont ces produits, adsorbés sur les oxydes graphitiques, qui causent les fluorescences de ceux-ci, ou au contraire, si ce sont des oxydes graphitiques résiduels qui détermineraient, en tant qu'impuretés, les fluorescences des acides benzène carboniques observés par Verneuil.

Observations à l'ultra-microscope. — Une partie des liqueurs légèrement troubles provenant des attaques des carbones suivants : graphites divers ; C. A. divers ; C. M. 1.800, 2.000, 2.600 ; C. N. 1.800,

2.000, 2.600 ; a été étendue de deux fois son volume d'eau distillée : quelques gouttes ont été, entre lame et lamelle, examinées à l'aide d'un dispositif ultra-microscopique (condensateur torique de Stiasnie).

1° Dans le cas de suspensions colloïdales d'oxydes graphitiques provenant des « graphites », nous avons pu observer le curieux phénomène du *scintillement* déjà signalé par Lacks (18) pour le carbone colloïdal lui-même : de nombreuses particules animées d'un léger mouvement brownien de translation étincellent, disparaissent tout à coup pour reparaître ensuite, brillant d'un vif éclat.

Ce phénomène a été observé également par Diesselhorst, Freundlich et Leonhardt, dans le cas de l'hydrosol de V_2O_5 : par Remders pour les hydrosols de PbI_2 et de $HgCl_2$. Il a été attribué, par ces auteurs, à la forme spéciale des particules examinées : quand cette particule a par exemple, la forme d'une lamelle, l'intensité lumineuse dispersée dans une direction, varie d'une façon très importante avec l'orientation de la particule.

2° Les suspensions colloïdales d'oxydes graphitiques provenant des noirs de méthane, de naphthaline ou d'acétylène, n'ont pas présenté le phénomène de scintillement d'une façon nette. Nous n'avons pas pu observer, comme précédemment, l'extinction totale, pour les particules animées cependant d'un vif mouvement brownien de translation.

2° Recherche de l'acide mellique

Dès 1892, au cours de leurs études sur l'oxydation du *graphite* par le mélange de Brodie, T. Hubener et W. Luzi (5), avaient signalé qu'en plus des acides graphitiques, il se forme toujours, comme produit accessoire, une quantité plus ou moins considérable d'*acide mellique* ou benzène hexacarbonique $C_6(CO_2H)_6$, et que, d'autre part, si on poursuit l'attaque, tout l'acide graphitique peut être converti en acide mellique. L'acide mellique s'obtient d'ailleurs, d'une façon plus facile, sinon très aisée, à partir des *carbones dits « amorphes »* : charbons de bois, noir animal, noirs de fumée, si l'on attaque ces carbones noirs par des mélanges oxydants divers :

1) Le permanganate de potassium en solution alcaline (d'après Schulze (19), le « graphite » conduirait également à l'acide mellique dans ces conditions) ;

2) L'hypochlorite de soude en solution alcaline (Bartoli et Papsogli (29)) ;

3) L'acide azotique concentré seul (Dimroth et Kerkovius (21), Hollidays (22)) ;

4) L'acide azotique additionné de chlorate de potassium (Dickson et Easterfields (23)) ;

5) Verneuil l'a isolé du résidu de l'action de l'acide sulfurique concentré sur le charbon de bois (17).

L'acide mellique est en effet particulièrement stable en présence des oxydants qui lui ont donné naissance : Wöhler (24) avait signalé, que cet acide se dissout, sans décomposition dans l'acide sulfurique bouillant et concentré ou l'acide azotique fumant.

Wöhler a également découvert et étudié, dès 1841, une réaction colorée caractéristique et très sensible, permettant la recherche de l'acide mellique : son sel d'ammonium chauffé un certain temps à une température ne dépassant pas 160°, perd de l'ammoniaque et de l'eau et se transforme en un mélange de deux composés nouveaux : la paramide (triimide de l'acide benzène hexacarbonique), insoluble et un nouveau sel ammoniacal soluble dans l'eau. Ce dernier est le sel de l'acide *euchronique* que l'on peut libérer par traitement ménagé à l'acide chlorhydrique étendu et chaud.

L'acide euchronique a été ainsi nommé par Wöhler à cause de la splendide coloration, d'un bleu intense, qui se produit sur une lame de zinc, lorsqu'une solution même très diluée de cet acide est déposée à la surface du métal.

Nous avons appliqué la réaction colorée de l'acide euchronique, à la recherche de l'acide mellique, dans les liqueurs acides provenant des attaques de Brodie successives que nous avons fait subir aux carbones noirs étudiés. Ces liqueurs étaient introduites dans de petites cornues et distillées à une douce chaleur, afin d'éliminer le grand excès d'acide azotique qu'elles contenaient. Cette élimination a été conduite très lentement au bain de sable, la température ne dépassant pas 140° (22). Le résidu solide obtenu, comprenant les sels de potassium des attaques, est repris par l'eau, évaporé à sec et introduit dans un appareil à extraction de Kumagava, où l'épuisement est opéré à l'aide d'alcool absolu.

La solution alcoolique, filtrée, évaporée à sec, est reprise par l'ammoniaque dilué, et à nouveau évaporée à sec. Le résidu contenu dans une petite capsule de porcelaine, est chauffé pendant une heure à la surface d'un bain d'huile à une température comprise entre 150 et 160°. C'est sur le produit final qu'est effectuée la réaction de l'acide euchronique selon la technique indiquée par Wöhler.

La réaction bleue de l'acide euchronique a été trouvée positive, pour toutes les liqueurs acides provenant des attaques de Brodie, après les traitements précédemment décrits.

Ainsi, l'acide mellique est un produit constant de l'oxydation de tous les carbones noirs par le mélange chlorate de potassium et acide nitrique fumant ; ces carbones noirs étant aussi bien des carbones « amorphes » ou des « graphites » que les carbones intermédiaires que nous avons étudiés.

*
* *

En résumé, les divers carbones noirs examinés, présentent, vis-à-vis du réactif de Brodie, des comportements analogues :

Ils conduisent tous, après un nombre variable d'attaques, à des corps translucides, dont certains rétablissent la lumière entre nicols croisés. Ces corps peuvent être considérés comme des oxydes graphitiques, quoique, une fois desséchés, ils ne déflagrent pas nettement s'ils sont chauffés. Ils sont, d'autre part, dans les conditions où nous avons opéré, plus ou moins rapidement solubles dans le réactif oxydant qui leur a donné naissance.

La vitesse de cette dissolution varie avec le traitement thermique subi par le carbone mis en œuvre. Nous avons adopté, comme interprétation des spectres de rayons X, l'hypothèse que la taille des cristallites varie et qu'en particulier la surface de chaque carrelage hexagonal s'accroît, quand la température de chauffe a augmenté. On peut alors facilement concevoir que des oxydes graphitiques formés à partir de carrelages hexagonaux présentant une grande surface, soient plus stables, moins rapidement désagrégés et transformés en produits solubles, que des oxydes graphitiques venant de très petits cristallites, ne comprenant qu'un petit nombre de noyaux.

On peut ainsi admettre qu'il existe toute une gamme d'oxydes graphitiques : autant de variétés que les cristallites de graphite dont ils sont nés peuvent présenter, quant au développement de leurs mosaïques hexagonales, de superficies diverses. Quand, petit à petit, l'étendue superficielle de ces feuillets graphitiques est devenue très importante, les caractères nets des « oxydes graphitiques », caractères inclus dans la définition de Berthelot, se manifestent sans ambiguïté : ces « oxydes graphitiques vrais » peuvent déflagrer et être brusquement transformés en « oxydes pyrographitiques ».

Un caractère constant de tous les carbones noirs, carbones « amorphes », carbones « graphites », ou termes de passage, est de conduire,

après un plus ou moins grand nombre d'attaques de Brodie, non seulement à un oxyde graphitique mal défini, mais aussi à l'acide benzène hexacarbonique. Nous rappellerons que l'acide mellique est un corps particulièrement stable, puisqu'il existe dans la nature sous forme de sel d'aluminium ; c'est la pierre de miel de Klaproth.

BIBLIOGRAPHIE

1. M. BERTHELOT. — Recherches sur les états du carbone. *Ann. Phys. Chim.* (4), **19**, 392, 1870.
2. B. C. BRODIE. — Note sur un nouveau procédé pour la purification et la désagrégation du graphite. *Ann. Chim. Phys.* (3), **45**, 351, 1885.
3. H. MOISSAN. — Recherches sur les différentes variétés du carbone (II). Étude du graphite. *Ann. Chim. Phys.* (7), **8**, 306, 1896.
4. GOTTSCHALK. — *J. Prakt. Chem.*, **95**, 321, 1865.
5. W. LUZI. — Ueber die graphitsäure. *Chem. centr.*, IV, 290, 1892.
6. STAUDENMAIER. — Recherches sur le graphite. *D. Chem. Gesell.*, **32**, 2825, 1899.
7. M. L. BALBIANO. — Étude sur l'acide graphitique. *Bul. Soc. Ch.* (4), **19**, 191, 1916.
8. V. KOHLSCHUTTER. — Über den graphitischen Kohlenstoff. *Zeits. f. anorg. u. allg. Chem.*, **190**, 145, 1930.
- V. KOHLSCHUTTER et P. HAENNI. — Zur Kenntniss des graphitischen Kohlenstoff und des graphitsäure. *Ibid.*, 121.
9. FITZGERALD. — *Journ. of the Soc. of Chem. Inf.*, 443, 1901.
10. F. S. HYDE. — Graphit acid or oxyde. *Ibid.*, 300, 1904.
11. G. CHARPY. — Sur la formation de l'oxyde graphitique et la définition du graphite. *C. R.*, 148, 920, 1908.
12. H. THIELE. — Graphit und graphitsäure. *Zeit. f. anorg. u. allg. Chem.*, **190**, 145, 1930.
13. U. HOFMANN et A. FRENZEL. — Quellung von Graphit und die Bildung von Graphitsäure. *Berichte*, **63** (5), 1548, 1930 ; Über permutoide Reaktionen des Graphits. *Zeits. f. Elektrochem.*, **37**, 613, 1931.
- U. HOFMANN, A. FRENZEL et E. CZALAN. — La constitution de l'acide graphitique et ses réactions. *Ann. Chem.*, **510**, 1, 1934.
14. H. BÖRSCH et L. MEYER. — Untersuchung des Einflusses von Sauerstoff auf graphit bei höheren Temperaturen mittels Elektronenbeugung. *Z. Phys. Chem.*, **29 B**, 59, 1935.
15. K. FREDENHAGEN et G. CADENBACH. — Die Bindung von Kalium durch Kohlenstoff. *Zeits. anorg. allg. Chem.*, **158**, 249, 1926.
- K. FREDENHAGEN et H. SÜCK. — Über die Bindung der Alkalimetalle durch Kohlenstoff. *Ibid.*, **178**, 353, 1929.
- SCHLEEDE et WELLMANN. — Über die Struktur der Einwirkungsprodukte von Alkalimetallen auf graphit. *Zeits. Phys. Chem.* (6), **18**, 1, 1932.
16. O. RUFF. — Neues aus der Chemie des Fluors. *Zeits. Angew. Chem.*, **46**, 739, 1933.
17. O. RUFF, F. EBERT et O. BRETTSCHEIDER. — Die Reaktionsprodukte des verschiedenen Kohlenstoff formen mit Fluor. II. *Zeits. anorg. u. allg. Chem.*, **217**, 1, 1934.

- U. HOFMANN et A. FRENZEL. — Réduction de l'oxyde graphitique par l'hydrogène sulfuré. *Kall. Zeit.*, **68**, 149, 1934.
16. A. FRENZEL et U. HOFMANN. — Une combinaison graphite-acide sulfurique (bisulfate de graphite). *Zeits f. elektr. und angew. Phys. Chem.*, **40**, 1934.
17. A. VERNEUIL. — Action de l'acide sulfurique sur le charbon de bois. *Bul. Soc. Chim.*, XI, 120, 1894.; Sur les produits secondaires formés dans l'action de l'acide sulfurique sur le charbon de bois. *Bul. Soc. Chim.*, XXV, 684, 1901.
18. LACKS. — L'image ultramicroscopique du charbon colloïdal. *Journ. de Phys.* (6), III, 125, 1922.
19. SCHULZE. — Formation de l'acide mellique par oxydation permanganique du carbone. *Ber.*, IV, 803, 1871.
20. BARTOLI et PAPASOGLI. — *Gaz. chim. It.*, **15**, 446.
21. O. DIMROTH et B. KERKOVUS. — Zur Kenntnis der Konstitution der Kohle. *Lieb. Ann.*, **339**, 120.
22. READ HOLLIDAYS and SONS. — Procédé pour l'obtention de l'acide mellique. *D. R. P.*, 214-252; *Chem. zentr.*, 1909, II, 1510.
23. G. DICKSON et EASTERFIELD. — Note sur l'oxydation du charbon de bois par l'acide nitrique. *Proc. Chem. Soc.*, **197**, 163, 1897-98.
24. F. WOHLER. — Ueber die Metamorphose des Mellithsauren ammoniaks, in höheren Temperaturen. *Ann. d. Chem. und Pharm.*, **37**, 263, 1841.
-

CHAPITRE VII

ÉTUDE D'UN GRAPHITE PROVENANT DE LA TRANSFORMATION DU DIAMANT

Les carbones noirs dont il a été question dans les pages précédentes étaient soit des carbones fossiles, soit des carbones de pyrogénéation d'origines diverses ; nous avons comparé leurs structures et leurs propriétés à celles de graphites nettement cristallins comme par exemple, un graphite naturel.

Nous nous proposons, dans ce dernier chapitre, d'examiner quelques-unes de ces propriétés pour un carbone noir provenant de la transformation du diamant et de comparer ce graphite, obtenu à partir du carbone cristallisé par excellence, à ceux que nous avons préparés à partir de carbones « amorphes », comme le charbon de sucre.

Le comportement du diamant vis-à-vis du « calorique » était déjà, il y a près de deux siècles, l'objet de nombreux travaux, et tous les anciens chercheurs ont observé que le diamant se couvre de taches noirâtres quand il est fortement chauffé. « Couche noire ressemblant au charbon », dit Lavoisier (1). « Il se produit une espèce de fuliginosité qui laisse une trace sur le papier », écrit Fourcroy (2). La même observation est faite par Guyton de Morveau (3), H. Davy (4), V. A. Jacquelin (5) et de nombreux autres auteurs. La plupart d'entre eux remarquent d'ailleurs que le noircissement des diamants chauffés commence toujours sur les *arêtes des cristaux*.

A partir de la découverte et de la mise en œuvre des nouvelles sources de chaleur utilisant l'électricité, l'étude des transformations subies par le diamant sous l'action d'une température élevée, entre dans une phase nouvelle :

Dès le début de ses recherches sur le diamant (6), Moissan a signalé que ce minéral, chauffé au chalumeau, se recouvre d'une couche noirâtre assez adhérente ; cependant le carbone noir produit n'a pas

résisté à l'attaque par le mélange chlorate de potassium et acide azotique.

En 1893, Moissan (7), au cours de ses travaux sur les propriétés des éléments soumis à l'action du four électrique, examine le cas du diamant. Il emploie, en premier lieu, un arc alimenté par un courant de 400 amp. sous 70 volts : un diamant placé dans un petit creuset de charbon des cornues situé immédiatement sous l'arc, se brise tout d'abord en menus fragments suivant les directions de clivage. Par la suite, chaque portion foisonne abondamment et la transformation en « graphite » finit par être complète : on obtient facilement par oxydation un oxyde graphitique d'une belle couleur jaune. Moissan remarque d'ailleurs, que, pour produire cette transformation, il suffit d'un petit arc fonctionnant sous 40 ampères et 30 volts.

Crookes (8), avait déjà observé, en 1879, que, lors du « bombardement moléculaire » dans un de ses tubes à vide, le diamant, s'il est généralement illuminé, sur le moment, de splendides fluorescences, présente, après refroidissement, des faces devenues ternes et couvertes de l'enduit noir déjà souvent signalé. Moissan (9) analyse les dépôts fuligineux prélevés sur des diamants ayant subi le « bombardement électrique » et que Crookes lui a confié : après quatre attaques successives au mélange de Brodie, il s'en détache « de petits fragments jaunes, transparents, ne présentant pas de forme cristalline ». Cependant ces préparations déflagrent bien avant le rouge sombre. Le dépôt noir obtenu dans l'expérience de Crookes est donc constitué par du « graphite » particulièrement stable : « ce qui démontre que la température atteinte doit être très élevée ».

C. A. Parsons et A. A. Campbell-Swinton (10), reprennent et perfectionnent en 1908, la source de chauffage découverte par Crookes et étudient à l'aide du premier « four à rayons cathodiques », la transformation du diamant. Leurs conclusions sont identiques à celles des auteurs précédents : le gonflement considérable et la transformation en une sorte de « coke » est effectuée à la température de 1.890°, mesurée au pyromètre de Féry. Les gaz dégagés au cours de la transformation sont soumis à l'analyse spectrale. Leurs conclusions sont reproduites et précisées dans le mémoire de Sir A. Parsons (11), publié en 1918 : les gaz dégagés lors du traitement du diamant au four cathodique, étaient constitués principalement par de l'hydrogène.

En 1923, G. Friedel (12), étudie la biréfringence remarquable que présentent la plupart des diamants naturels. Ses observations sur cette biréfringence, semblable à celle que présentent des corps iso-

tropes ayant subi des déformations ou soumis à des tensions internes, le conduisent à prévoir qu'elle accompagne une transformation polymorphique, ayant lieu à haute température. Pour vérifier cette hypothèse, G. Friedel et G. Ribaud (13) à l'aide du four à induction, effectuent une série de chauffés de quelques diamants naturels. En opérant très rapidement, ces auteurs sont parvenus à fixer à $T = 1885^{\circ} \pm 5^{\circ}$, sous la pression atmosphérique, ce point de transformation du diamant. Le phénomène est décelé, pour les diamants chauffés, par des éclatements, des gonflements et surtout par un changement de distribution des plages biréfringentes.

Au cours de leurs recherches, G. Friedel et G. Ribaud ont été particulièrement gênés par la transformation en graphite de ces variétés du diamant. Dans les conditions où ils opèrent, c'est-à-dire après une chauffe brutale et brève, à la pression atmosphérique, ils n'ont pas constaté de noircissement notable des diamants au-dessous de 1.500° . A partir de cette température, le noircissement va en s'accroissant, et de façon particulièrement active, *le long des arêtes vives*. Il semble qu'à T° , les phénomènes d'éclatement observés précèdent la transformation en graphite. Cette transformation, au-dessus de 1.885° , est totale et très rapide ; un temps de chauffe inférieur à deux minutes est suffisant. « Il semble qu'en lui-même, sous la nouvelle forme qu'il prend au-dessus de T° , le diamant soit beaucoup plus rapidement transformable en graphite que sous la forme existant aux températures inférieures. »

P. Lebeau et M. Picon ont effectué à la même époque, à l'aide de l'un des fours électriques à résistance qu'ils ont décrit (14), un certain nombre d'expériences relatives au comportement du diamant à hautes températures et sous pression réduite :

Chauffés une heure à 1.500° , les diamants transparents étudiés, ne subissent qu'un noircissement partiel : cette formation de carbone noir est localisée « *au voisinage des arêtes, en laissant les faces des plages complètement transparentes* ». Le mélange de Brodie ne permet pas d'obtenir un oxyde graphitique. Aux températures supérieures, 1.800° , 1.950° , le taux de la transformation en carbone noir qui, cette fois, a gagné toute la surface des diamants, varie, suivant les expériences et semble-t-il aussi, suivant les échantillons, de 6,3 à 48 % (formation d' « oxyde graphitique » jaune). A 2.000° , le pourcentage de « graphite » formé est 90 %. A 2.200° , la transformation dans le vide est complète. P. Lebeau et M. Picon ont observé, d'autre part, que, dans le vide, le diamant ne subit aucun changement, à 1.000° ,

en 24 heures. Cependant, « la présence d'une trace d'air suffit pour provoquer la formation d'une couche noire superficielle ».

Signalons, pour terminer, les diverses recherches effectuées par R. Vogel et Gr. Tamman (15), C. Dœlter (16), M. Dekay Thompson et P. K. Fröhlich (17), E. Szarvasy et B. Lanyi (18) ; et les considérations théoriques de N. S. Nagendra-Nath (19) sur la transformation du diamant en graphite.

Méthode et appareillage utilisés dans nos recherches

La transformation du diamant naturel en graphite a été effectuée, au cours de notre travail (20) à l'aide du four à induction Ribaud, précédemment utilisé pour les traitements thermiques des divers carbones dits « amorphes ».

La figure (20) donne la description du creuset et du dispositif calorifuge spécialement construit pour cet usage : chacune des pièces de l'ensemble a été tournée dans une canne de graphite Acheson : les échantillons de diamant D à chauffer, sont placés dans un petit creuset A, de 4 cm. de haut et de 1 cm. de diamètre intérieur. La partie supérieure de ce petit creuset peut être adaptée, à frottement dur, sur l'extrémité inférieure du couvercle C qui constitue lui-même la base du tube de visées pyrométriques T. Le couvercle C et le petit creuset A qui le prolonge, pénètrent dans un creuset à bords épais B, en graphite. Cet ensemble est placé dans le corps calorifugé du four à induction décrit p. 15.

Les échantillons naturels étudiés étaient constitués par six petits fragments cristallins de diamant du Brésil, et par une poudre cristalline de la même provenance. Aucun de ces échantillons n'était coloré. Parmi eux, le plus gros fragment présentait nettement les faces de l'octaèdre.

Après une série de chauffes d'essais effectuées sur des échantillons de charbon de sucre, essais qui avaient servi à définir les voltages et intensités nécessaires pour produire le plus rapidement possible la température désirée, les diamants eux-mêmes ont été portés à 1.900°. Cette température est, comme on le voit, légèrement supérieure à

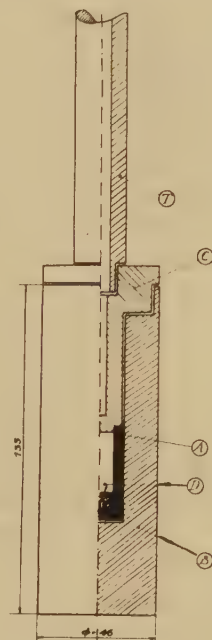


FIG. 20

$T = 1.885^{\circ}$, donnée par G. Friedel et G. Ribaud, comme étant le point au-dessus duquel la transformation diamant $\rightarrow$ graphite, est très rapide, à la pression atmosphérique.

Dans l'expérience définitive, la température de 1.900° , a été atteinte en 27 minutes, et maintenue pendant 10 minutes à cette valeur.

Après refroidissement, nous avons examiné l'ensemble du produit obtenu : Le volume primitif avait considérablement augmenté ; les quelques petits cristaux initiaux avaient gonflé et quelques-uns ont semblé avoir éclaté. En particulier celui qui, à l'état diamant, présentait les faces de l'octaèdre, paraissait, quoique très dilaté, avoir conservé superficiellement cette apparence. Dès le premier essai de pulvérisation, cette masse s'effritait rapidement.

Pendant la chauffe, les pertes de poids du carbone mis en œuvre et celles du creuset de graphite A, ont été très faibles :

Poids du diamant	0,6162
— carbone noir résultant	0,6138
Perte de poids	0,0024

De son côté, le petit creuset A en graphite (qui avait déjà subi quatre chauffes préliminaires sensiblement dans les mêmes conditions), n'a perdu que 0,0012 gr. sur son poids initial qui était de 14,3082 gr.

Ces très faibles pertes de poids montrent que, ainsi que G. Friedel et G. Ribaud l'avaient observé, l'oxyde de carbone formé dès le début de l'opération, par suite de l'accumulation autour des diamants, de matériaux constitués par du carbone, protège les échantillons étudiés, d'une destruction par oxydation.

Sur les quelques centigrammes de carbone noir provenant de la transformation du diamant naturel à 1.900° , nous avons pu répéter les diverses déterminations décrites aux chapitres précédents pour des carbones noirs provenant des chauffes de carbone « amorphe » : étude de spectres de rayons X, détermination de la densité, de la résistivité électrique relative et de la susceptibilité magnétique.

1° Spectre de rayons X. — Les diagrammes de rayons X ont été obtenus dans des conditions sensiblement identiques à celles que nous avons utilisées dans le cas des charbons du sucre chauffés. Les échantillons avaient été pulvérisés au mortier d'agate et passaient au tamis n° 350. La poudre a été agglomérée par une très faible quantité du mucilage de gomme adragante, et filée en de petits bâtonnets.

Les clichés ont été opérés à l'aide de la même chambre cylindrique.

le rayonnement de l'anticathode de cuivre filtré par le même écran de nickel. Le temps d'exposition était de quatre heures.

Il est particulièrement intéressant de comparer les clichés obtenus dans ces conditions à partir du graphite de diamant (1.900°) aux diagrammes correspondants, étudiés pour des carbones « amorphes » chauffés à 1.800° ou à 2.000° :

Sur les diagrammes de noir de diamant, neuf raies sont nettement apparentes, faiblement élargies, si on les compare à celles du graphite naturel. Plus ou moins intenses, elles sont situées aux mêmes emplacements que les raies suivantes du graphite (tableau XVIII). Le diagramme est reproduit sur la planche III.

TABLEAU XVIII

*Notations et intensités des raies
observées sur un diagramme de poudre de graphite
provenant de la transformation du diamant*

(002).....	Très intense
(100).....	Faible
(111).....	Forte
(004).....	Forté
(110).....	Nette
(122).....	—
(006).....	Faible
(200).....	Très faible
(222).....	Faible

Les charbons de sucre chauffés à 1.800° , à 2.000° , ou même au four à arc (pl. I) conduisaient à un diagramme constitué seulement par quatre raies très élargies et dont les maxima ne correspondaient qu'approximativement aux interférences (002) (100) (004) et (110) du graphite naturel (voir p. 27).

Remarque. — Les raies (100) et (111), dans le cas du graphite de diamant, sont très rapprochées et, comme elles présentent un élargissement déjà notable, elles empiètent l'une sur l'autre. Cependant, il est facile de constater, sur les courbes du microphotomètre, que la raie (100) présente une intensité beaucoup plus faible que la raie (111). Le même effet, d'ailleurs, se répète pour les réflexions (200) et (222) qui sont cette fois nettement séparées : (200) est beaucoup moins intense que (222). Cette observation doit être rapprochée de celle que nous avons faite au sujet des mêmes raies (100) et (111), dans le cas des graphites obtenus à partir de carbones amorphes (noir d'acétylène, de méthane, de naphtha-

lène, anthracites divers). Pour tous ces carbones dont la grosseur du cristallite élémentaire est faible, le phénomène inverse se produisait : la réflexion (111) était beaucoup moins intense que la réflexion (100) et pouvait même parfois complètement disparaître, confondue avec sa voisine (charbon de sucre, charbon de bois).

Le calcul des angles de diffraction et des espacements correspondants, effectué pour les trois raies les plus intenses, a conduit, dans le cas du graphite de diamant aux résultats suivants :

Interférences	θ	d (Å)
(002)	13°7'	3,39
(100)	21°4'	2,14
(110)	38°26'	1,24

Comme on peut le voir (p. 33), ces valeurs correspondent aux chiffres obtenus pour un graphite naturel. Elles sont différentes des valeurs correspondantes déduites d'un diagramme de charbon de sucre chauffé à 2.000°.

Les différentes raies observées, dont nous avons donné au tableau XVIII les notations et les intensités relatives, présentent chacune un certain élargissement que l'on peut mesurer sur les courbes de noircissement. Cette mesure n'a pu être faite avec une précision acceptable, que pour les réflexions (002) ou (110). Les largeurs trouvées nous ont conduit, par application de la formule de Laue, aux estimations suivantes, pour la hauteur H du cristallite de graphite et son extension D , dans la direction des plans d'hexagone

$$H \sim 70 \text{ Å} \quad D \sim 90 \text{ Å}$$

Ces valeurs approximatives, sont notablement supérieures à celles trouvées pour les divers carbones noirs étudiés aux chapitres précédents.

2° Densité du graphite de diamant. — La détermination de la densité du noir de diamant a été opérée à l'aide de la méthode déjà décrite (p. 54).

Première série de mesures. (Benzine) ($T = 20^\circ$.)

Temps d'immersion	Densité
1/2 heure	2,117
24 heures	2,174
48 —	2,195
96 —	2,206
120 —	2,200

Seconde série de mesures :

Temps d'immersion	Densité
1/2 heure.....	2,184
24 heures	2,201
48 —	2,198
100 —	2,203

Ces résultats sont toujours supérieurs à ceux que nous avons obtenus, dans les mêmes conditions, pour les carbones précédemment étudiés. Seuls ceux du noir de naphthaline s'en rapprochent. Ils ne sont pas très éloignés de la densité déduite des dimensions de la maille mesurée aux rayons X, densité égale à 2,21.

Ces chiffres montrent que la contexture du graphite obtenu à 1.900° à partir du carbone cristallisé sous la forme diamant, est considérablement moins lacunaire que celle de tous les autres carbones noirs d'apparence amorphe.

Au cours de ses recherches sur la densité du carbone, W. C. Arsem (chap. III, 11), avait trouvé un chiffre relativement bas : 1,915, dans le cas du « coke » venant du diamant (la température de chauffe n'était pas donnée). Ce chiffre avait d'ailleurs conduit l'auteur à critiquer l'opinion, cependant bien établie, que le diamant se transforme en graphite à haute température.

3° Conductibilité électrique. — La résistivité relative du graphite de diamant a été déterminée à l'aide de la méthode décrite au chapitre III. La faible quantité mise en œuvre nous conduit aux chiffres suivants :

$$\begin{array}{rcc} 0,170 & 0,163 & 0,175 \\ \text{Moyenne} = & 0,169 \text{ ohms/cm.} & \end{array}$$

La résistivité relative du graphite venant de la transformation du diamant à 1.900° est donc généralement inférieure à celle des carbones 2.000° précédents.

Rappelons la valeur obtenue dans les mêmes conditions pour le graphite naturel de Madagascar : $\rho = 0,125 \text{ ohm/cm.}$

4° Susceptibilité magnétique. — Nous avons mesuré la susceptibilité magnétique du graphite de diamant à l'aide de la balance de Curie-Cheneveau. Au cours de ces déterminations, l'état de division du car-

bone a présenté une influence particulièrement importante sur les résultats obtenus :

1) Un premier essai, effectué sur le noir de diamant très grossièrement pulvérisé au mortier d'agate, et convenablement tassé dans le tube à expériences, nous a conduit à un chiffre particulièrement élevé :

$$K = - 5,76 \cdot 10^{-6}$$

2) Le même carbone fut à nouveau pulvérisé de façon qu'il passe en totalité à travers le tamis n° 350. (C'est sous cet état de division qu'avaient été effectuées les mesures mentionnées au chapitre V.) La valeur obtenue dans ces conditions est très inférieure et égale à :

$$K = - 2,81 \cdot 10^{-6}$$

3) Nous avons continué la division du graphite de diamant en vue d'une troisième série de mesures, en le porphyrisant, pendant une demi-heure. La susceptibilité magnétique trouvée était alors, encore inférieure, la diminution étant cependant plus faible que dans le cas précédent :

$$K = - 2,56 \cdot 10^{-6}$$

Nous nous sommes demandé si cette décroissance du diamagnétisme, observée sur le même échantillon, n'était pas occasionnée par un apport d'impuretés magnétiques, en particulier ferrugineuses, au cours de ces opérations de pulvérisation et de tamisage. Afin de vérifier si cette crainte était fondée ou non, nous avons repris l'étude d'un charbon de sucre 2.000° en opérant diverses mesures de susceptibilités sur cet échantillon qui subit, dans les mêmes conditions, plusieurs pulvérisations et tamisages successifs.

Les chiffres suivants ont été obtenus.

N° de tamis	K ($- 1 \times 10^{-6}$)
---	---
150-200	2,64
250-300	2,77
< 350	2,80

Comme on le voit, il n'y avait pas lieu de craindre, dans les conditions où nous avons opéré, l'apport d'impuretés magnétiques au cours des opérations précédemment effectuées : la pulvérisation du charbon de sucre est d'ailleurs particulièrement plus pénible que celle du graphite de diamant. Au lieu d'une diminution de la valeur absolue de K, nous avons au contraire observé, dans le cas du charbon de sucre 2.000°, une très légère augmentation de la susceptibilité. Il faut retenir de ces essais, que, lors de la détermination de la susceptibilité d'un carbone noir pulvérent, il est indispensable de définir d'une façon précise son état de division.

*
* *

En résumé : le carbone noir d'apparence amorphe, obtenu par chauffe du diamant naturel à 1.900°, a une susceptibilité magnétique

et une conductibilité voisines de celles des carbones précédemment étudiées, en particulier d'un charbon de sucre chauffé à 2.000°.

Sa contexture est cependant beaucoup moins poreuse, ainsi que l'indique sa densité apparente élevée.

Les diagrammes de rayons X différencient nettement ces carbones : les cristallites du carbone noir provenant de la transformation du diamant sont, en effet, d'une taille relativement élevée et présentent la structure du graphite naturel.

* * *

Remarques sur la classification des variétés noires du carbone

L'ensemble des résultats expérimentaux contenus dans ce chapitre et ceux qui le précèdent, nous a amené aux remarques suivantes sur la systématique des variétés noires du carbone :

Si l'on accepte le fait que tous les carbones noirs possèdent une structure du type « graphite », il faut néanmoins classer ces carbones en deux catégories :

A. Dans une première catégorie, on peut ranger les « **pseudo-graphites** », qui sont toujours d'apparence amorphe. Cette classe comprendra une infinité de représentants : par exemple tous les carbones de pyrogénéation que nous avons étudiés en font partie ; de même les peranthracites examinés.

Ces carbones sont constitués par des associations diverses de microcristaux, dont la structure, toujours voisine de celle du graphite naturel, s'en approche comme d'un état limite. La structure de ces cristallites est fonction, d'une part de la température à laquelle ils ont été formés ou à laquelle ils ont été portés, d'autre part de la nature du composé carboné dont ils dérivent.

a. Quand la température de formation ou la température du traitement thermique subi vont en croissant, la superficie des feuillets hexagonaux de ces cristallites, c'est-à-dire le nombre des noyaux hexagonaux associés, augmente. On peut dire, en utilisant la terminologie de Berthelot, que la molécule carbonée représentée par chaque feuillet, devient de plus en plus « condensée » (21). Corrélativement, ces feuillets s'assemblent en nombre de plus en plus grand. Quand s'accroît la taille des cristallites ainsi formés, les plans d'hexagones se rapprochent de plus en plus les uns des autres et se trouvent de plus en plus étroitement accolés.

Pour une série de carbones de même origine, la structure dépend

de la température maxima à laquelle le carbone a été porté : nous avons vu, par exemple, que les carbones ayant subi des chauffes progressives jusqu'à une température T^0 présentent le même diagramme que ceux qui ont été portés directement à T^0 . Le noir d'acétylène, dont la température de formation est très élevée, n'a pas subi de modifications au cours des traitements thermiques jusqu'à 2.000°.

b. La nature du composé carboné originel intervient également : les séries de carbones noirs formées à partir d'hydrates de carbone (charbons de sucre, charbons de bois) ne présentent pas, pour une même température de chauffe, le même degré d'évolution que les carbones dérivant de carbures d'hydrogène (noir de naphthaline, noir de méthane).

Les propriétés des « pseudo-graphites » sont toujours très voisines de celles du graphite naturel, ou s'en rapprochent graduellement quand la température à laquelle ils ont été portés est devenue plus élevée.

B. Une seconde classe de graphites est constituée par les « graphites vrais ». Ces carbones sont en général d'aspect nettement cristallin, *mais ils peuvent présenter l'apparence amorphe*. Nous pouvons en choisir comme type le graphite naturel. L'analyse cristalline décèle alors des plans d'hexagones bien développés et qui ne sont pas éloignés les uns des autres d'une distance supérieure à 3,40 Å. Cette structure est celle de l'état limite vers lequel tendent les « pseudo-graphites ».

Les graphites obtenus par dissolution du carbone dans les métaux (par exemple le graphite extrait de la fonte) et les graphites artificiels préparés par décomposition d'un carbure tel que le carbure de silicium seront rangés dans cette catégorie. Il en est de même du graphite provenant de la transformation du diamant à haute température.

BIBLIOGRAPHIE

1. A. L. LAVOISIER. — *Mém. Acad.*, 564-591, 1772.
2. A. F. FOURCROY. — *Ann. Phys. Ch.* (1), **32**, 208, 1800.
3. M. G. GUYTON-MORVEAU. — Extrait du procès-verbal des expériences faites à l'École polytechnique dans les années V et VI sur la combustion du diamant, par le citoyen Guyton. *Ann. Ch. Phys.* (1), **31**, 72, 1799 ; Nouvelles expériences sur la combustion du diamant et autres substances charbonneuses en vase clos. *Ann. Chim. Phys.* (1), **84**, 30, 233, 1812.
4. H. DAVY. — *Phil. Trans.*, **99**, 69, 1809 ; **104**, 557, 1814.
5. V. A. JACQUELAIN. — *Ann. Ch. Phys.* (3), **20**, 459, 1847.
6. H. MOISSAN. — Analyse des cendres du diamant. *C. R.*, **116**, 458, 1893.
7. H. MOISSAN. — Action de l'arc électrique sur le diamant, le bore amorphe et le silicium cristallisé. *C. R.*, **117**, 423, 1893.

8. W. CROOKES. — Effet du bombardement moléculaire sur le diamant. *Chem. News.*, **74**, 39, 1896.
 9. H. MOISSAN. — Sur la transformation du diamant en graphite dans le tube de Crookes. *C. R.*, **124**, 653, 1897.
 10. C. A. PARSONS et A. A. CAMPBELL-SWINTON. *Proc. Roy. Soc. (A)*, **80**, 184, 1908.
 11. C. A. PARSONS. — Experiments for the artificial production of diamonds. *Phil. trans. (A)*, **220**, 79, 1918.
 12. G. FRIEDEL. — Sur la biréfringence du diamant. *B. Soc. Fr. Miner.*, **47**, 60, 1924.
 13. G. FRIEDEL et G. RIBAUD. — Sur une transformation du diamant à haute température. *B. Soc. Fr. Miner.*, **47**, 94, 1924. ; *C. R.*, **178**, 1126, 1924.
 14. P. LEBEAU et M. PICON. — Sur la transformation du diamant dans le vide à haute température. *C. R. (2)*, **179**, 1059, 1924.
 15. R. VOGEL et C. TAMMAN. — Über die Umwandlung von Diamant in Graphit. *Z. f. Phys. Chem.*, **69**, 598, 1910.
 16. C. DOETTER. — Über die elektrische Leitfähigkeit und das Verhalten der Diamanten bei hohen Temperaturen. *Monatsh. f. Chem.*, **32**, 280, 1911.
 17. M. DEKAY THOMPSON et P. K. FRÖHLICH. — The conversion of diamonds to graphite at high temperatures. *Trans. amer. Electrochem. soc.*, **43**, 161, 1923.
 18. EM. SZAVARSY et B. LANYI. — *Math. naturw. anz. ungar. Akad. Wiss* (48), 137, 1931.
 19. N. S. NAGENDRA NATH. — Theorie dynamique du réseau du diamant. (III). Transformation diamant-graphite. *Proc. of the Ind. Acad. of Sciences*, août 1935, 142.
 20. P. CORRIEZ. — Sur quelques propriétés du graphite provenant de la transformation du diamant. *C. R.*, **202**, 59, 1936.
 21. M. BERTHELOT. — Theorie des corps pyrogénés. *Ann. Ch. Phys. (4)*, **9**, 476, 1866.
-

RÉSUMÉ ET CONCLUSIONS

L'ensemble des recherches et des résultats expérimentaux que nous venons d'exposer, apporte la contribution suivante à la connaissance des propriétés des variétés noires du carbone :

Les échantillons dont nous avons étudié quelques caractères et propriétés comprenaient dix séries dont les termes avaient été choisis ou préparés de la façon suivante :

1° Une série de carbones noirs naturels (peranthracites et anthracites vrais) ;

2° Cinq séries de carbones artificiels (charbon de sucre, charbon de bois, noirs de méthane, d'acétylène, de naphthaline), que nous avons soumis à des traitements thermiques échelonnés de 1.000° à 2.600° ;

3° Quatre séries d'anthracites ayant subi les mêmes traitements thermiques.

A) **Diagrammes de rayons X.** — 1° Les diagrammes de poudres de ces carbones ne sont jamais absolument identiques à ceux d'un graphite naturel, d'un graphite extrait de la fonte, ou d'un graphite Acheson ; ils en sont cependant, toujours très voisins et s'en rapprochent graduellement dans chacune des séries examinées : on peut donc bien attribuer à tous ces carbones d'apparence amorphe, une structure cristalline du type « graphite », et affecter les interférences correspondantes des mêmes notations ;

2° Quand la température du traitement thermique va en croissant, les espacements $d_{(002)}$, calculés en appliquant la loi de Bragg, diminuent depuis 3,87 Å (charbon de sucre 1.000°), jusqu'à 3,45 Å (noir de naphthaline chauffé au four à arc). Les valeurs trouvées n'atteignent jamais les chiffres 3,39-3,40 Å, mesurés pour le « graphite » naturel ;

3° Les espacements $d_{(100)}$ et $d_{(110)}$, au contraire, subissent *systématiquement* un très léger accroissement : de 2,09 à 2,13 Å pour le premier, de 1,21 à 1,24 pour le second. Les valeurs finales sont égales

à celles que l'on observe pour le « graphite » ; elles sont obtenues pour des températures de chauffe, qui varient avec chaque série ;

4° Toutes ces raies d'interférences présentent un élargissement qui a été interprété comme traduisant un développement plus ou moins considérable des cristallites élémentaires : la formule de Laue nous a permis de faire correspondre aux largeurs des raies, des grandeurs qui se rapprochent des dimensions des cristallites et qui, si l'on ne considère que leurs variations relatives, donnent une image du développement de ces cristallites au cours des traitements thermiques subis ;

5° Dans le cas des peranthracites et des anthracites vrais, alors que la raie (002) présente une largeur sensiblement constante, l'élargissement de (100) varie au contraire avec l'échantillon (ce qui correspond à une extension plus ou moins considérable de la surface du feuillet hexagonal). Cette variation s'effectue dans le même sens que le taux d'hydrogène du charbon, et que le volume gazeux extrait à la pyrogénéation.

B) Remarques sur la densité des carbones noirs. — 1° Nous avons calculé, à partir des données des rayons X, les densités absolues des carbones étudiés. Elles oscillent entre les valeurs 2,03 et 2,25 ;

2° Les densités apparentes dans la benzine ont été mesurées, à l'aide du pycnomètre de Damiens.

Ces densités augmentent en général régulièrement avec la température du traitement thermique subi, et quand s'accroît la taille du cristallite élémentaire ;

3° Les densités apparentes d'un charbon de sucre 1.000°, ont été déterminées dans divers liquides et après des temps d'immersion plus ou moins considérables. Nous avons vérifié que ces densités sont fonction de la viscosité et des propriétés capillaires des liquides utilisés.

C) Les résistivités électriques des carbones noirs ont été comparées, grâce à une méthode simple permettant d'opérer sur une petite quantité de l'échantillon pulvérisé.

Les carbones artificiels ne présentent que de faibles variations de leurs résistivités relatives. L'ordre de grandeur est celui qui est atteint pour le graphite naturel ;

Les résistivités des anthracites varient entre des limites très étendues : de 1 à $5 \cdot 10^5$ Ω/cm . : Les peranthracites se distinguent nettement

des anthracites vrais, par une valeur beaucoup plus faible de leur résistivité ;

D) Les **susceptibilités magnétiques** ont été déterminées à l'aide de la balance de Curie et Cheneveau.

Toutes les valeurs comprises entre $-0,3 \cdot 10^{-6}$ et $-5 \cdot 10^{-6}$ ont été obtenues pour les carbones étudiés. Les valeurs absolues des susceptibilités vont en croissant pour les séries de charbon de sucre, de charbon de bois, de noirs de méthane, quand la température du traitement thermique augmente. Elles s'accroissent également si l'on passe des anthracites vrais aux peranthracites.

E) Les divers carbones noirs ont été soumis à l'**action du réactif de Brodie**, les attaques étant menées de telle sorte que le contact de l'eau soit évité.

1° Tous les carbones ont conduit à des corps semblables aux oxydes graphitiques, mais qui disparaissent plus ou moins rapidement au cours des attaques successives ;

2° Le temps nécessaire à la dissolution dans le mélange chloraté, des carbones ou de leurs oxydes graphitiques dépend, pour une même série, de la température des traitements thermiques subis ;

3° L'acide mellique est le produit constant de l'oxydation des carbones noirs par le mélange de Brodie.

F) Les propriétés d'un *graphite provenant de la transformation à 1.900° du diamant naturel*, ont été étudiées et comparées à celles d'un charbon de sucre traité à 2.000°.

1° Les diagrammes de rayons X présentent 9 raies relativement fines, occupant les positions correspondant à celles du graphite naturel. La taille du cristallite est beaucoup plus importante que celle du charbon de sucre 2.000° ;

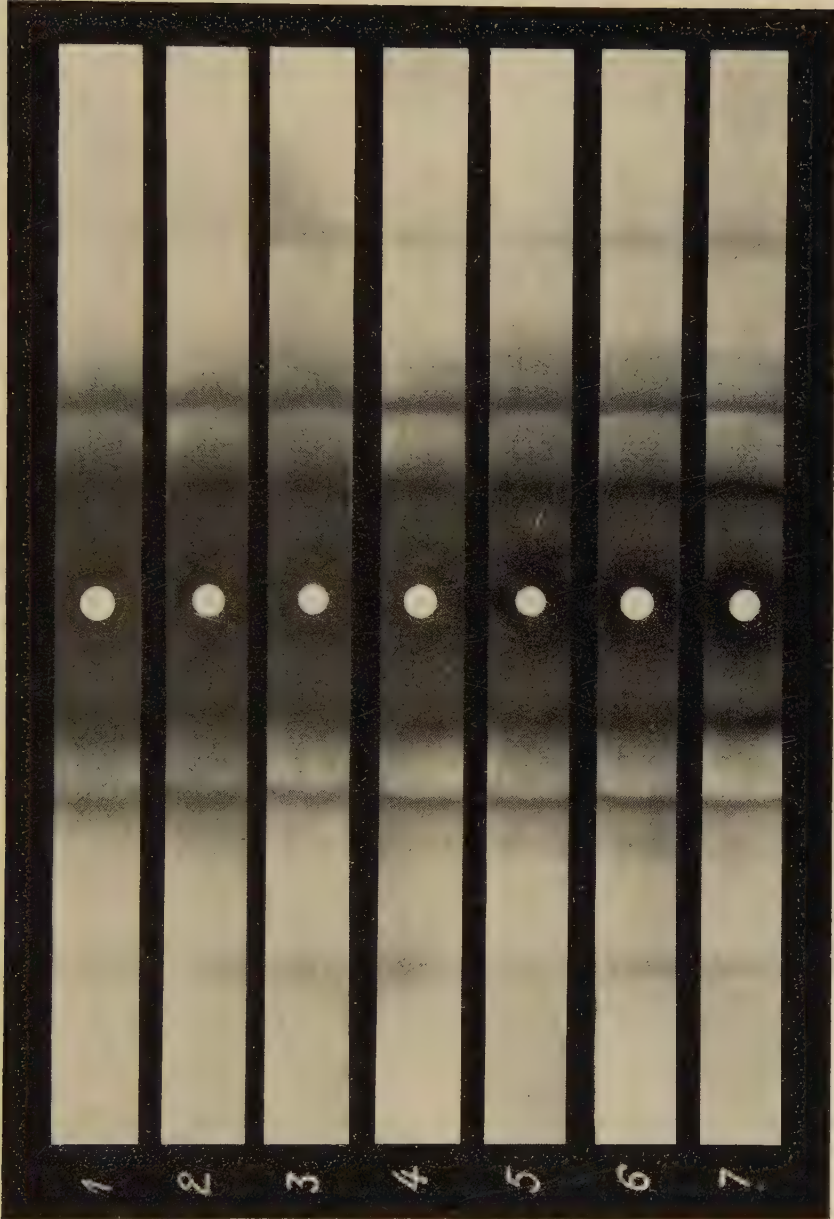
2° La densité relative mesurée dans la benzine, est rapidement voisine de la valeur absolue déduite des diagrammes ;

3° La résistivité relative est comprise entre celle du charbon de sucre 2.000°, et celle du graphite naturel ;

4° La susceptibilité magnétique, pour un même état de division des échantillons, est très voisine de celle du charbon de sucre traité à 2.000°.

G) Les résultats expérimentaux obtenus nous ont conduit à proposer, pour les variétés noires du carbone que nous avons étudiées,

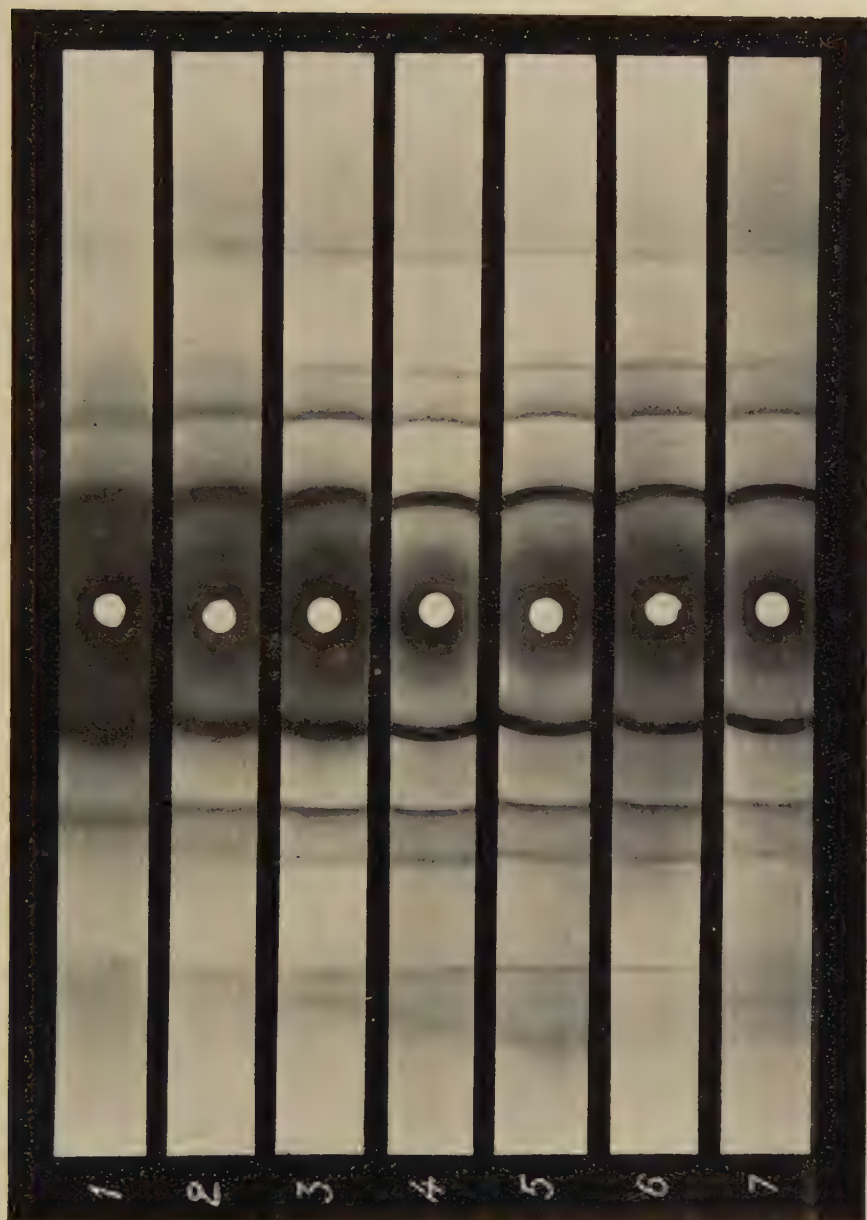
PLANCHE I



Charbons de sucre

1. C. S.	1.000°	5. C. S.	1.800°
2. —	1.200°	6. —	2.000°
3. —	1.400°	7. —	2.600° (arc)
4. —	1.600°		

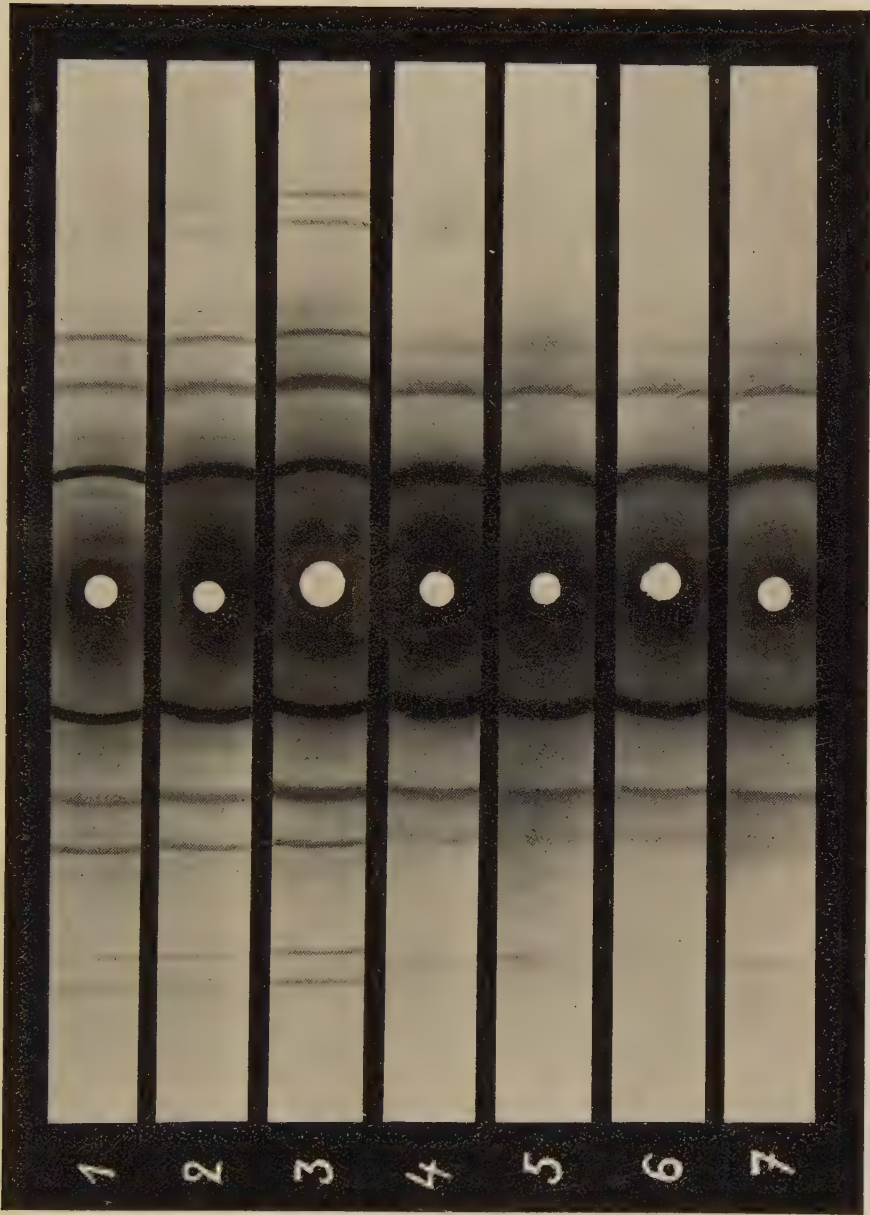
PLANCHE II



Noirs de Naphthalène

L. C. N.	Brut	5. C. N.	1.200°
2.	1.200°	6.	2.000°
3.	1.400°	7.	2.000° (31C)
4.	1.600°		

PLANCHE III



Carbones divers

1. Graphite acheson broyé.	5. Noir d'acétylène.....	1.600°
2. Graphite colloïdal « aquadag. ».	6. —	2.000°
3. Graphite de diamant.	7. —	2.600°
4. Noir d'acétylène....	Brut	

une classification en deux groupes : celui des *pseudo-graphites* (com-
prenant les peranthracites et les divers carbones de pyrogénéation)
et celui des *graphites vrais* (graphites naturels, graphites provenant
de la fonte, de la décomposition d'un carbure ou de la transformation
du diamant à haute température).

TABLE DES MATIÈRES

	PAGES
INTRODUCTION	I
CHAPITRE PREMIER	
Matières premières.....	9
Traitements thermiques	15
Analyse des échantillons	17
CHAPITRE II	
Diagrammes de rayons X	20
Méthode et appareillage utilisés	24
Résultats obtenus	26
Interprétation des résultats.....	34
<i>a)</i> Dimensions des cristallites.....	35
<i>b)</i> Déformations du réseau	41
CHAPITRE III	
Remarques sur la densité des carbones noirs	47
Densité du « graphite »	47
Détermination de la densité relative des carbones noirs ayant subi des chauffes entre 1.000 et 2.000°	51
Densités absolues déduites des diagrammes de rayons X.....	56
Densités relatives d'un charbon de sucre, déterminées dans diffé- rents liquides	58
CHAPITRE IV	
Conductibilité électrique	62
Méthode utilisée	65
Résultats obtenus	69
Résistivités relatives des peranthracites et anthracites vrais.....	75

CHAPITRE V

Susceptibilité magnétique	82
Méthode utilisée	87
Résultats obtenus	88

CHAPITRE VI

Résistances des divers carbones noirs à l'action du mélange de Brodie	96
Résultats obtenus	99
Remarques sur les oxydes graphitiques	105
Recherche de l'acide Mellique	107

CHAPITRE VII

Étude d'un graphite provenant de la transformation du diamant	112
Méthode et appareillage utilisés	115
Résultats obtenus	116
Remarques sur la classification des variétés noires du carbone...	121
RÉSUMÉ ET CONCLUSIONS.....	124

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

TEMPÉRATURE DE SUBLIMATION DU CARBONE

Vu et approuvé : Paris, le 21 janvier 1937.

Le Doyen de la Faculté des Sciences,
Ch. MAURAIN.

Vu et permis d'imprimer :

Le Recteur de l'Académie de Paris,
S. CHARLÉTY.

Imprimerie des Presses Universitaires de France. — Vendôme-Paris (France)

